

22 März 1944

132/N 109/44, 227/44



Wissenschaftliche Meeresuntersuchungen

herausgegeben

von der

Kommission zur wissenschaftlichen Untersuchung
der deutschen Meere in Kiel

und der

Biologischen Anstalt auf Helgoland

Im Auftrage des

Ministeriums für Landwirtschaft, Domänen und Forsten und des Ministeriums
für Wissenschaft, Kunst und Volksbildung.

Neue Folge. Achtzehnter Band.

Abteilung Kiel.

~~~~~  
Mit 9 Tafeln und 4 Karten. ~~~~~

Kiel und Leipzig.  
Verlag von Lipsius & Tischer.  
1916—1920.



Quantitative Bestimmung der  
im Meerwasser gelösten Phosphorsäure.

---

Von

**Dr. E. Raben**

in Kiel.

Mit 4 Karten.

---

Die Geschichte der Stadt

von Dr. phil. h. c. h. Dr. phil. h. c. h.



## Vorkommen und Bedeutung der Phosphorsäure in der Natur.

In seiner Abhandlung über den Stoffwechsel im Meere zeigt uns Brandt (1) die eminente Bedeutung der im Meerwasser vorkommenden, spurenweis vertretenen Pflanzen-Nährstoffe, welche gemäß dem Liebig'schen Gesetze vom Minimum die Produktion im Meere in der Regel beherrschen.

Außer den Stickstoffverbindungen und der Kieselsäure — letztere besonders für die Diatomeen — kommt hierfür noch die Phosphorsäure in Frage.

Auf Brandts Veranlassung habe ich die, in den weiter unten folgenden Tabellen, zusammengestellten Bestimmungen ausgeführt und in Nachstehendem über meine Untersuchungen berichtet.

Zu den Nährstoffen, welche den Land- und Wasserpflanzen, höheren sowie niederen, unentbehrlich sind, gehören bekanntlich auch die Verbindungen des Phosphors.

Die wichtigste derselben, die Phosphorsäure, ist ein nie fehlender Bestandteil sämtlicher natürlicher Gewässer und kann infolgedessen auch nicht im Meere fehlen. Wenn dieselbe von Forschern, welche sich in früheren Jahren mit Meerwasseranalysen befaßten, zum Teil nicht gefunden wurde, so liegt das einerseits darin, daß diese Säure im Meerwasser nur in Spuren vorkommt, und daher wegen der Unvollkommenheit der analytischen Methoden damaliger Zeit leicht übersehen werden konnte, andererseits ließen sich diese Forscher bei ihren Untersuchungen, obgleich sie die Bedeutung des Phosphors für die Lebensprozesse kannten, nicht von biologischen, sondern von physikalisch-geologischen Beweggründen leiten.

Es kam ihnen hauptsächlich darauf an, den Gesamt-Salzgehalt im Meerwasser festzustellen und dessen Herkunft zu erklären, und infolgedessen wurde, da solche Spuren auf das Endresultat (Gesamt-Salzgehalt) wenig oder keinen Einfluß hatten, diesen Verbindungen nicht die nötige Aufmerksamkeit geschenkt.

Schon Bischoff (17) (Seite 571) weist darauf hin, daß die Phosphorsäure immer im Meerwasser zugegen ist. Nachdem er die Salze angeführt hat, welche in größerer Menge vorkommen, sagt er: „Wir abstrahieren hierbei von den in überaus geringen Quantitäten vorkommenden Salzen, wie Bromüre, Jodüre, Fluorüre, phosphorsauren Salzen und Kalisalzen, welche jene vorherrschenden Salze stets begleiten, aber durch qualitative Prüfungen nicht mehr nachgewiesen werden können.“ (Ebendasselbst Seite 745:) „Seitdem Gewässer auf der Erde zirkulieren, sind Absätze da erfolgt, wo jene sich sammelten. Aller phosphorsaure Kalk, der in den ersten Perioden nur aus krystallinischen Gesteinen, später, nachdem sich jene Absätze aus dem Meere erhoben hatten, auch aus diesen ausgelaugt worden, wurde dieser allgemeinen Wassersammlung zugeführt (nämlich dem Meere), wie dies noch heutzutage geschieht.



Solange, als noch krystallinische Gebirge auf der Erdoberfläche vorhanden sein werden, wird immerfort neuer phosphorsaurer Kalk zu dem vorhandenen kommen und sein letzter Absatz wird immer im Meere sein. Der phosphorsaure Kalk, der in den Sedimenten begraben wird, ist das Äquivalent von dem, was die Gewässer fortwährend zuführen. Wenn alle krystallinischen Gebirge von der Erdoberfläche verschwinden und das feste Land nur noch aus sedimentären Formationen besteht, würde doch noch phosphorsaurer Kalk dem Meere zugeführt; nur würde dann die Menge des in Zirkulation begriffenen eine abgeschlossene sein.“

In der Natur sind die Verbindungen und zwar der dreibasischen Phosphorsäure weit verbreitet, — andere Verbindungen, wie die der Meta- und Pyrosäure, würden unter dem Einfluß des Wassers in jene übergehen — kommen aber nirgends in größerer Menge vor.

Die wichtigsten Verbindungen sind der Apatit (amorph) und der Phosphorit (krystallinisch), beides Salze der dreibasischen Phosphorsäure mit Kalk, Fluor und Chlor. Ferner wäre zu erwähnen der Wawellit, eine Aluminiumverbindung und, organischen Ursprungs, Osteolith, Koprolith und Guano.

Durch den Einfluß der Atmosphäre (Kohlensäure und Sauerstoff) sowie des Wassers verwittern diese Mineralien und ihre Lösungen werden den Flußläufen und somit dem Meere zugeführt.

Die Verbindungen der Phosphorsäure, die anorganischen wie die organischen, sind von der allergrößten Bedeutung im Stoffhaushalte der Natur.

Ohne Phosphor kann sich kein organisches Gebilde aufbauen, und können keine Lebensprozesse stattfinden.

Das Protoplasma der Zellen, ein eiweißreicher Körper, welcher der Träger jeglicher Lebenstätigkeit ist, enthält immer Verbindungen des Phosphors in organischer und anorganischer Form.

Von letzteren ist die wichtigste der phosphorsaure Kalk, der auch zum Aufbau des Knochengerüsts höherer Tiere dient; von ersteren das Lecithin (gehört zur Gruppe der Lecithane oder Phosphatide), ein Körper des intermediären Stoffwechsels. Derselbe ist als Glycerin zu betrachten, in welchem an Stelle je eines Wasserstoffatoms ein Ölsäure-, ein Palmitinsäure- und ein Phosphorsäurerest eingetreten ist, der letzte steht weiter mit Cholin in esterartiger Bindung.

Das Lecithin ist ein Hauptbestandteil der Nerven- und Gehirn-Substanz und kommt, neben den gleich zu erwähnenden Nucleinsäuren, weit verbreitet im Pflanzenreich vor.

Ja, nach Stoklasas (3) Untersuchungen tritt die Phosphorsäure in den Pflanzen hauptsächlich in organischer Form auf und zwar als Lecithin und Nucleine. Die Nucleine gehören zu den zusammengesetzten Eiweißstoffen, indem letzteren Nucleinsäuren angefügt werden.

Die Nucleinsäuren sind gepaarte Verbindungen mit Kohlehydraten, Glycerin, Pyrimidinbasen (meta-Diazine) und Phosphorsäure, Verbindungen, in welche sie auch durch hydrolytische Spaltung zerfallen. Sie sind die Hauptbestandteile der Zellkerne, in denen sie mit höheren und niederen Eiweißkörpern (Protaminen) verbunden sind.



Wenn wir uns nun die Frage vorlegen, in welcher Form die Phosphorsäure im Meerwasser vorkommt und den Meerespflanzen für die Assimilation dargeboten wird, so dürfen wir wohl annehmen, daß sie, sowohl in organischer, wie in anorganischer Bindung, als Nahrungsquelle zur Verfügung steht.

Ob die organischen Phosphorverbindungen von Pflanzen, speziell Meerespflanzen, assimiliert werden können, bevor sie durch die Stoffwechselprodukte der Bakterien mineralisiert worden sind, können wir wohl nach Untersuchungen Stoklasas (4), die er allerdings mit Phanerogamen ausführte, bejahen.

Stoklasa hat durch Kulturversuche mit *Avena sativa* in sterilen Nährlösungen, denen als einzige Phosphorquelle Lecithin zugesetzt war, nachgewiesen, daß eine organische Phosphorverbindung assimiliert wird.

„Der Versuch ergibt klar eine Assimilation des Lecithins und seine Verwertung im Pflanzenorganismus. Die Bildung von lebendiger Zellsubstanz erfolgt unter Mitwirkung von Lecithin. Der erste Beweis für die Assimilation von Phosphorsäure in organischer Form durch Phanerogamen.“

Da mir die Arbeiten von Stoklasa leider erst bekannt wurden, als meine Analysen bereits ausgeführt waren, so habe ich auf das etwaige Vorkommen von organischen Phosphorverbindungen im Meerwasser keine Rücksicht genommen, sondern vorausgesetzt, daß sämtlicher Phosphor in anorganischer Form vorhanden sei.

Spätere Untersuchungen müssen zeigen, ob meine Resultate infolgedessen mit einem Fehler behaftet sind. Das kann ich jedoch vorläufig nicht annehmen, da Stoklasa das Lecithin sterilen Nährmedien zufügte und hierfür den Beweis der Assimilation erbrachte. Das Lecithin aber, das im Boden und etwa auch im Meerwasser vorkommt, wird vermutlich doch erst durch Bakterien mineralisiert, bevor eine Assimilation stattfindet.

Daß ferner das Lecithin, selbst wenn es, wie z. B. im Mai, wo ich die geringsten Werte für Phosphorsäure gefunden, in größerer Menge vorhanden gewesen, als der Phosphor in anorganischer Bindung, so ist es höchst unwahrscheinlich, daß es sich im Laufe des Ganges meiner Analyse der Bestimmung hätte entziehen können und daß dadurch etwa die geringeren Werte für  $P_2O_5$  zu erklären sein würden.

Diesen Zurückgang der Phosphorsäure im Mai möchte ich ausschließlich auf Zehrung zurückführen, wie sie für die Kieselsäure schon früher für den gleichen Monat des Jahres nachgewiesen wurde.

Wenn ich mir nun die Phosphorsäure an Kalk gebunden gedacht und dementsprechend berechnet habe, so soll damit nicht gesagt sein, daß dieses auch wirklich für den sämtlichen vorhandenen Phosphor der Fall ist, vielmehr wird die Phosphorsäure auch an andere im Meerwasser vorkommende Basen gebunden sein.

Wie überhaupt die verschiedenen Säuren und Basen der im Meerwasser gelösten Salze aneinander gebunden sind, können wir nicht genau angeben, da wir eine verdünnte Lösung verschiedener Elektrolyte vor uns haben.



Die in dieser Lösung befindlichen Salze gehorchen den Gasgesetzen mit dem einen Unterschiede, daß statt des gewöhnlichen Gasdruckes der osmotische Druck eingetreten ist.

Solche Lösungen sind in hohem Grade ionisiert und wir müssen uns nicht denken, daß die zu einem bestimmten Zeitpunkt im Meerwasser vorhandenen Moleküle und Ionen andauernd in diesem Zustande verbleiben.

Wenn z. B. Chlor- und Natrium-Ionen im Meerwasser unter geeigneten Bedingungen zusammentreffen, so entstehen neue, nicht dissoziierte Moleküle von Chlornatrium, und andere undissoziierte Moleküle zerfallen wiederum in ihre Ionen.

Es handelt sich also um eine umkehrbare Reaktion  $\text{Na} + \text{Cl} \rightleftharpoons \text{NaCl}$ ; dieses Streben nach zwei entgegengesetzten Richtungen führt zu einem Gleichgewicht und zwar einem dynamischen, indem die Umwandlung in der einen Richtung mit derselben Geschwindigkeit vor sich geht, wie in der entgegengesetzten.

Bezeichnen wir die Konzentration der betreffenden Ionen und Moleküle mit  $D_{\text{Na}}$ ,  $D_{\text{Cl}}$  und  $D_{\text{NaCl}}$ , so ist nach dem Massenwirkungsgesetz  $\frac{D_{\text{Na}} \times D_{\text{Cl}}}{D_{\text{NaCl}}} = K$  (die Dissoziationskonstante).

Die hauptsächlichsten Kationen (+) im Meerwasser sind nun Na, Ca, Mg, K, Al usw., die Anionen (—) Cl,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{CO}_3$ , Br,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{PO}_4$  usw.; es werden sich also beim Zusammentreffen der verschiedenen Ionen die verschiedensten Salze bilden.

Bei der Phosphorsäure, die eine dreibasische Säure ist, ist ferner zu berücksichtigen, daß die drei Wasserstoffatome bezüglich der Dissoziation ein verschiedenes Verhalten zeigen.

Wenn man ein normales phosphorsaures Salz in Wasser auflöst, so wird zunächst das dreiwertige Ion  $\text{PO}_4'''$  abgespalten, dieses erleidet aber eine hydrolytische Spaltung. Das Wasser wirkt im Sinne der Gleichung:  $\text{PO}_4''' + \text{HOH} = \text{HPO}_4'' + \text{OH}'$ ; dieses zweiwertige Phosphation setzt sich durch Hydrolyse weiter mit dem Lösungswasser um und es bildet sich das einwertige Phosphation:  $\text{HPO}_4'' + \text{HOH} = \text{H}_2\text{PO}_4' + \text{OH}'$ .

Es ist nur von der Temperatur und der Konzentration (also dem osmotischen Druck) abhängig, in welchen Verhältnissen diese verschiedenen Gleichgewichte nebeneinander bestehen.

### Analysen früherer Untersucher.

Der Nachweis der Phosphorsäure im Meerwasser durch die chemische Analyse ist schon vor vielen Jahren ausgeführt worden, doch können die überlieferten Daten zu einem Vergleich kaum herangezogen werden, da einerseits meistens nur der qualitative Nachweis der Phosphorsäure erbracht wurde, andererseits von den betreffenden Forschern nicht angegeben ist, daß das Wasser sogleich nach der Probeentnahme filtriert wurde, was für die Bestimmung der gelösten Phosphorsäure von derselben Wichtigkeit ist, wie für die Ermittlung der gelösten Kieselsäure.

Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß eine Filtration gleich nach der Entnahme des Wassers nicht stattgefunden hat, weil sich sonst wohl irgendwo, in der von mir berücksichtigten Literatur, eine Angabe hierüber gefunden haben würde.



Forchhammer hat zwar das Wasser filtriert, aber erst, wenn er das Wasser analysieren wollte. Die Organismen (Plankton) waren daher, da die Proben erst nach vielen Monaten untersucht wurden, bereits zersetzt und ausgelaugt.

Ferner werden wir sehen, daß einzelne Forscher — wie Forchhammer —, die die von ihnen untersuchten Wasserproben durch Fremde hatten schöpfen lassen, selbst gegen die Art der Aufbewahrung der Proben für die spätere Analyse Bedenken erhoben haben. Auch haben Forchhammer sowie Schmidt, worauf Brandt schon hingewiesen hat, viel zu wenig Wasser für die Analyse angewendet. Ersterer, speziell für die Bestimmung der Phosphorsäure, nur 180 Gramm, letzterer 200 bis 300 Gramm.

Ganz besonders ist aber zu berücksichtigen, daß keiner auf die quantitative Fortschaffung der Kieselsäure, nicht allein der im Wasser gelösten, sondern auch derjenigen, die während der Ausführung der Analyse aus den Glas- und Porzellangefäßen aufgenommen wird, Bedacht genommen hat. Die Kieselsäure vermag nämlich, wie die Phosphorsäure, mit Metallsäuren z. B. Molybdänsäure, komplexe Verbindungen zu bilden, welche denen der Phosphorsäure analog zusammengesetzt sind, und infolgedessen mit in den Phosphat-Niederschlag übergehen.

Des weiteren müssen wir aber auch bedenken, daß die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure in früherer Zeit — nach einem Ausspruch von Ostwald in einer Rede über Schmidt, Dorpat — ein Sorgenkind der analytischen Chemie war.

Von den älteren Analysen, die ich in der Literatur habe auffinden können, möchte ich nun folgende erwähnen:

Im Jahre 1845 führt Backs (5) eine Analyse von G. Clemm an, der die Zusammensetzung des Meerwassers bei Barmouth, an der Küste von Nord-Wales, untersuchte. Er fand in „sehr geringer, unbestimmbarer Menge“ außer Jodverbindungen und Kieselerde auch phosphorsaure Kalkerde.

Jackson (6) ermittelte (anno 1847) im Meerwasser — vermutlich aus dem Atlantischen Ozean stammend — in 1000 Teilen Wasser 0,06 bis 0,09 Teile Phosphorsäure.

Figuier und Mialhe (6 u. 7 u. 8) (1847) stellten außer Spuren von Eisen- und Manganoxyd, auch solche von kohlensaurer und phosphorsaurer Magnesia fest. Das Wasser war einige Meilen entfernt der Küste von Havre geschöpft. Völker (8) zeigte (1846), daß der Kesselstein in Seedampfschiffen 0,03 bis 0,04 % Phosphorsäure enthielt.

von Bibra (9) (1850): „Spuren von Phosphorsäure fand ich in den meisten Proben der eingedampften und geglühten Rückstände.“

Kappel (10) (1858) hat Nordseewasser bei Helgoland analysiert und außer Spuren von Eisen, Borsäure und Ammoniak auch Phosphorsäure nachgewiesen.

Mulder (11) (1851) untersuchte Wasser aus dem Atlantischen Ozean und der Nordsee auf seine Bestandteile. Unter anderen wies er auch die Phosphorsäure nach und, da im Meerwasser auch Ammoniak und Magnesia enthalten sind, so dachte er sich ihr Vorkommen in Form von phosphorsaurer Ammon-Magnesia.

Vierthaler (15) (1878) fand im Wasser des Mittelmeeres an der Küste von Spalato Spuren Phosphorsäure.



Bei den bisher genannten Forschern handelt es sich hauptsächlich um den qualitativen Nachweis der Phosphorsäure. Quantitativ bestimmt wurde dieselbe von Forchhammer und von Schmidt, Dorpat, doch müssen wir eingedenk sein, daß die von ihnen gefundenen Werte, unter anderen auch aus den oben angeführten Gründen, viel zu hoch ausgefallen sind.

Forchhammer (12) erhielt im Jahre 1844 die ersten Wasserproben zugesandt und im Laufe der Zeit wurden für ihn von Kapitänen und Offizieren dänischer Handels- und Kriegsfahrzeuge Wasserproben aus verschiedenen Teilen des Weltmeeres gesammelt und ihm zugeschickt.

Über den qualitativen Nachweis schreibt Forchhammer: „Phosphor als Phosphorsäure findet sich in geringen Mengen in den unlöslichen Salzen, welche beim Eintrocknen des Meerwassers zurückbleiben. Man kann die Phosphorsäure nachweisen, indem man diesen Rückstand in Salzsäure auflöst und mit molybdänsaurem Ammon fällt, oder indem man die unlöslichen Salze mit Kalium schmilzt, worauf man, nach Befeuchten mit Wasser, deutlich den Geruch nach Phosphorwasserstoff wahrnimmt.“ (Übersetzt Raben.)

Was nun seine quantitative Bestimmung, besonders aber die Zusammensetzung des Rückstandes anbetrifft, den er als phosphorsauren Kalk anspricht, so sagt er hierüber selber: „Unter der Bezeichnung phosphorsaurer Kalk ist auch das vorhandene Eisenoxyd, sowie die vielleicht vorhandene Tonerde, mit einbegriffen.“

An einer anderen Stelle (13) berichtet er in einem Vortrage, den er in Kopenhagen über den Salzgehalt des Mittelmeeres gehalten hat, über das Vorkommen von Borsäure und Tonerde, und hier spricht er sich noch deutlicher aus, indem er sagt, daß das, was er als phosphorsauren Kalk bezeichnet, aus Kieselerde, phosphorsaurem Kalk und Residuum besteht. „Residuum (12) (Seite 49) bedeutet diejenige Substanz, welche beim Filtrieren des Seewassers auf dem Filter zurückbleibt und die in geglühtem Zustande bestimmt wurde.“ Es handelt sich also, wie zur Genüge ersichtlich, nicht einmal um einen einheitlichen Körper, der als phosphorsaure Verbindung in Rechnung gesetzt ist.

Ferner hat Forchhammer, wie ich schon oben angedeutet, und wie Schmelck (16) auch berichtet, selbst Bedenken über die Art der Einsammlung und Aufbewahrung (Weinflaschen) der Wasserproben durch Fremde geäußert. Er hat in den Proben verschiedentlich Schwefelwasserstoff gefunden und verleiht seiner Meinung hierüber den Ausdruck, daß die Flaschen wohl mangelhaft gereinigt sein könnten. Er gibt allerdings auch zu, daß der Schwefelwasserstoff durch Einwirkung der organischen Substanz auf die Sulfate entstanden sein könnte.

In seiner Zusammenfassung über die von ihm ausgeführten Analysen gibt Forchhammer (12) (Seite 18 u. 20) auch die Methode an, nach der er seine Untersuchung ausgeführt. 3000 Gran = 180 Gramm Meerwasser werden zur Trockene eingedampft; Rückstand in kochendem Wasser gelöst, filtriert und das auf dem Filter Verbleibende mit kochendem Wasser ausgewaschen, bis das Ablaufende keine Reaktion auf Schwefelsäure gab. Der Rückstand auf dem Filter besteht dann aus Kieselsäure, Eisenoxyd, phosphorsaurem Kalk, Fluorcalcium und kohlensaurem Kalk. Dieses Unlösliche wird geglüht, im Platintiegel mit Salzsäure eingedampft und in salzsäurehaltigem Wasser gelöst. Das ungelöst Zurückbleibende ist Kieselerde, schwach gefärbt durch



Eisenoxyd und, wenn man mit großen Mengen Wasser arbeitet, kann man auch Baryumsulfat darin finden.

Das Filtrat von der Kieselsäure fällt er mit Ammoniak und den hierbei erhaltenen Niederschlag berechnet er als phosphorsauren Kalk.

Wie wir sehen, ist ein solcher Gang der Analyse unzulässig und muß zu falschen Werten führen, denn diese Art der Ausführung verzichtet sogar darauf, den Körper, den man zu bestimmen sucht, in eine wohl charakterisierte chemische Verbindung zu überführen, aus welcher es allein möglich ist, durch Wägung und Umrechnung zu Werten zu gelangen, die einwandfrei sind.

Als weiteren Beweis, wie Forchhammer (12) über den Nachweis der spurenweise im Meerwasser vorkommenden Salze dachte, möchte ich noch folgendes anführen: Seite 18 gibt er an, daß seine Kalibestimmungen unzuverlässig sind. „Es ist aber so wenig Kali im Meerwasser, daß ein Fehler in der Bestimmung dieses Stoffes einen verschwindenden Einfluß auf das Gesamtergebn hat.“ Aus diesem Ausspruch geht deutlich hervor, daß es ihm eigentlich nur um die Bestimmung des Gesamt-Salzgehaltes zu tun ist, er also auch nicht das nötige Gewicht auf eine wirklich genaue Bestimmung der Phosphorsäure gelegt hat.

In der Tabelle A gebe ich seine gefundenen Zahlen resp. deren Mittelwerte wieder, um zu zeigen, daß dieselben die von mir und meinen Mitarbeitern gefundenen Werte zum Teil um das 400fache übertreffen.

**Tabelle A. Phosphorsäure-Bestimmungen von Forchhammer.**

| Jahr und<br>Monat             | Name des Meeres                                                                   | Temperatur<br>° Réaumur | Phosphorsaurer Kalk<br>(mit Eisenoxyd und Tonerde) |                  |                   |                              |
|-------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|----------------------------------------------------|------------------|-------------------|------------------------------|
|                               |                                                                                   |                         | kleinster<br>Wert                                  | höchster<br>Wert | Mittel<br>aus     | Milligramm<br>in<br>10 Liter |
|                               |                                                                                   |                         | Milligramm in 1 Liter                              |                  |                   |                              |
| 1845<br>Juli und August       | Atlantischer Ocean<br>(Reise des Kpt. Dockum von Westindien<br>nach Kopenhagen)   | ?                       | 5                                                  | 37               | 14 Analysen<br>24 | 240                          |
| 1846 Oktober<br>und November  | Atlantischer Ocean<br>(Reise des Kpt. Krenchel von St. Thomas<br>nach Kopenhagen) | ?                       | 10                                                 | 58               | 12 Analysen<br>33 | 330                          |
| 1847<br>Juni und Juli         | Ostsee<br>(Reise der „Bellona“ nach Petersburg<br>und zurück)                     | ?                       | 8                                                  | 100              | 7 Analysen<br>26  | 260                          |
| 1848<br>Januar bis Mai        | Indischer Ocean<br>(Reise der „Valkyrie“ nach den<br>Nicobaren)                   | ?                       | 107                                                | 221              | 6 Analysen<br>141 | 1410                         |
| 1860 September<br>und Oktober | Mittelmeer<br>(Reise des Kpt. Schulz ins Mittelmeer)                              | mittel<br>19 °          | 29                                                 | 138              | 11 Analysen<br>87 | 870                          |
| 1845 Mai                      | Nordsee<br>(Kpt. Paludan)                                                         | ?                       | 19                                                 | 86               | 5 Analysen<br>46  | 460                          |
|                               |                                                                                   |                         |                                                    |                  |                   |                              |



Dieselben Gründe, speziell das Außerachtlassen der Entfernung der Kieselsäure und das Unterlassen der Filtration des frisch geschöpften Wassers, führen uns, bei der Beurteilung der von Schmidt (14) ermittelten und mitgeteilten Werte, dazu, diese, ebenso wie die von Forchhammer erzielten, als zu hoch ausgefallen anzusprechen, wenngleich dieselben auch nicht annähernd die Größe erreichen, wie wir sie bei Forchhammer angegeben finden.

Das kommt aber auch besonders daher, daß Schmidt die im Wasser vorhandene Phosphorsäure in eine Form übergeführt hat, die eine genauere analytische Bestimmung ermöglichte.

Soweit ersichtlich, hat Schmidt zur Fällung der Phosphorsäure zwei verschiedene Wege eingeschlagen.

Teils hat er das Wasser bis auf ein Sechstel seines Volumens eingedampft und im Niederschlage („Kesselstein“) — Bullet. St. Pétersbourg Bd. 24 Seite 222 — die Phosphorsäure als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt, teils hat er das Wasser mit einem Drittel seines Volumens Barytwasser versetzt — Bulletin St. Pétersbourg Bd. 16 Seite 177 — und zur Trockene verdampft. Den Salzrückstand hat er alsdann geglüht, mit Salpetersäure extrahiert und in dieser salpetersauren Lösung die Fällung mit molybdänsaurem Ammon vorgenommen.

Die Zusammenstellung der von ihm ermittelten Werte gebe ich in Tabelle B nach Brandt (1) wieder.

Tabelle B. **Phosphorsäure-Bestimmungen von C. Schmidt, Dorpat.**

(Brandt loc. cit. Seite 65)

| Jahr und Monat | Name des Meeres          | Position |         | Temperatur<br>° Celsius | Phosphorsauer Kalk<br>Milligramm |             |
|----------------|--------------------------|----------|---------|-------------------------|----------------------------------|-------------|
|                |                          | N        | O       |                         | in 1 Liter                       | in 10 Liter |
| 1870 September | Ostsee                   | 56° 35'  | 17° 30' | 12,5°                   | 1,0                              | 10          |
| 1873 September | Weißes Meer              | 65° 3'   | 35° 33' | —                       | 8,6                              | 86          |
| 1873 August    |                          | 67° 4'   | 41° 45' | —                       | 11,1                             | 111         |
| 1870 August    |                          | 66° 25'  | 41° 0'  | 7,2°                    | 14,1                             | 141         |
| 1870 Juli      |                          | 69° 55'  | 49° 30' | 11,2°                   | 14,9                             | 149         |
| 1870 September | Eismeer                  | 69° 37'  | 34° 0'  | 8,7°                    | 16,6                             | 166         |
| 1870 Juni      | Atlantischer Ocean       | 61° 1'   | 4° 15'  | 11,3°                   | 16,5                             | 165         |
| 1870 Juni      | bei Norwegen             | 64° 55'  | 8° 15'  | 10,0°                   | 15,6                             | 156         |
| 1875 Oktober   | Malakkastraße            | 1,7°     | 102,9°  | —                       | 4,6                              | 46          |
| 1875 Oktober   | Südchinesisches Meer     | 7,4°     | 106,4°  | 29,4°                   | 5,6                              | 56          |
| 1875 Oktober   | Indischer Ocean          | 8,5°     | 68,3°   | 28,2°                   | 3,1                              | 31          |
|                |                          | 12°      | 52,2°   | 26,6°                   | 2,3                              | 23          |
| 1875 Oktober   | Straße von Bab el Mandeb | 12,8°    | 43,3°   | 28°                     | 4,5                              | 45          |
| 1875 Oktober   | Rotes Meer               | —        | —       | —                       | 2,6                              | 26          |
|                |                          | 22,1°    | 37,7°   | 28,9°                   | 2,5                              | 25          |
| 1875 Oktober   | Suez-Kanal (Ismaila)     | —        | —       | 22,1°                   | 2,9                              | 29          |



Die letzten, allerdings mit Bezug auf die Phosphorsäure nur qualitativen Analysen, stammen von Schm e l c k (16).

Bei Untersuchungen über die Bestimmung des kohlensauren Kalkes, durch Kochen von Meerwasser unter Ersatz des verdampften Wassers, analysierte er den entstandenen Bodensatz.

Er fand in demselben Magnesia, wenig Eisen und Phosphorsäure und kaum merkbare Spuren von Kohlensäure.

Hiermit glaube ich nun alles gebracht zu haben, was mir durch die zur Verfügung stehende Literatur an älteren Analysen über diesen Gegenstand zugänglich gewesen ist.

Das Gebrachte genügt aber auch vollkommen, um, wie schon weiter oben ausgesprochen, zu zeigen, daß wir auf einen Vergleich von älteren quantitativen Bestimmungen mit denen von mir und meinen Mitarbeitern ausgeführten verzichten müssen.

Trotzdem behalten diese früheren Untersuchungen, über das Vorkommen von Phosphorsäure im Meerwasser, ihren vollen biologischen Wert, insofern, als sie uns zeigen, daß man zielbewußt ein Element im Meerwasser suchte und fand, dessen Wichtigkeit und Unentbehrlichkeit für das organische Leben schon damals richtig erkannt war.

### **Probeentnahme des Meerwassers und die Beschreibung der analytischen Methode für die Bestimmung der Phosphorsäure nebst Kontrollversuchen.**

Die Wasserproben sind auf den Fahrten des Reichsforschungsdampfers „Poseidon“, teils von mir selber, teils von anderen Fahrtteilnehmern, gesammelt worden.

Das Oberflächenwasser wurde mittelst einer Segeltuchpütze am Bug des Schiffes — um eine Verunreinigung des geschöpften Wassers durch Schiffsabgänge und fettigem Bilgenwasser zu vermeiden — heraufgeholt; Wasserproben aus größeren Tiefen mit Hilfe des Krümmelschen Wasserschöpfers.

Sofort nach der Entnahme wurde das Wasser durch gehärtete Filter von Schleicher und Schüll unter Benutzung eines Hartgummi- oder Celluloid-Trichters in Korbflaschen von zirka 10 Litern Inhalt hineinfiltriert. Als Konservierungsmittel benutzte ich in den ersten Jahren Salzsäure, indem ich je 10 Litern Wasser 200 ccm rauchende HCl zufügte.

Da diese Art der Konservierung sich aber bei der Verarbeitung des Wassers im Laboratorium — die Menge der zugesetzten Salzsäure war zu groß — als lästig erwies, so gab ich später zu je 10 Litern Wasser 30 ccm Chloroform, das sich bei kräftigem Schütteln größtenteils im Wasser löst.

Verschlössen wurden die Flaschen mit Korkstopfen, die mit Paraffin getränkt waren, um ein Auslaugen des Korkes durch die Wasserprobe zu verhindern.

Für die Analyse werden 10 Liter abgemessen und, sofern die Wasserprobe nicht schon zur Konservierung mit Salzsäure versetzt war, 50 ccm 25%iger HCl und 2 ccm Ferrichloridlösung, enthaltend 29%  $\text{FeCl}_3$ , hinzugegeben; letztere, um die Phosphorsäure an Eisen zu binden.

In einer großen Porzellanschale wird dann, ohne daß das Wasser zum Sieden kommt, über freier Flamme eingedampft, bis annähernd zwei Liter übrig bleiben.



Diese konzentrierte Salzlösung wird in ein großes, 3 Liter fassendes Becherglas aus Jenenser Glas\*) überführt, zum Sieden erhitzt, mit einem Überschuß von 25%iger Ammoniaklösung gefällt und noch 5 Minuten im Kochen erhalten.

Der entstandene Niederschlag besteht aus Ferrihydroxyd und Ferriphosphat. Derselbe wird auf einem glatten Filter gesammelt und viermal mit kochendem Wasser nachgewaschen. Da es sehr zeitraubend wäre, diesen aus der konzentrierten Salzlösung gefällten Niederschlag vollständig auszuwaschen, wird er auf dem Filter mit kochender 13%iger Salzsäure gelöst und mit etwa 1½ Liter kochenden Wassers wieder in ein großes Becherglas gespült.

Nachdem diese Lösung zum Kochen erhitzt, wird wiederum mit Ammoniaklösung gefällt, der Niederschlag abfiltriert, gründlich ausgewaschen, in kochender Salzsäure gelöst und zur Entfernung der Kieselsäure dreimal in einer Porzellanschale zur Trockene verdampft.

Der Rückstand wird nun 1–2 Stunden auf zirka 150° erhitzt, mit heißer Salzsäure gelöst und von der ausgeschiedenen Kieselsäure durch ein Asbestfiltrerröhrchen an der Saugpumpe abfiltriert.

Das Filtrat, das die Phosphorsäure enthält, wird, um die Chloride in Nitrate überzuführen, dreimal mit 25%iger Salpetersäure zur Trockene eingedampft und in heißer Salpetersäure aufgenommen; um Spuren Kieselsäure zu entfernen, wieder durch ein Asbestfiltrerröhrchen in ein Becherglas aus Jenenser Glas von 250 ccm Inhalt hineinfltriert und in demselben auf dem Wasserbade auf zirka 20 ccm eingedampft. Die Fällung der Phosphorsäure geschieht nun nach Treadwell (18). Es werden 8 ccm 25%iger Salpetersäure und 20 ccm 34%iger Ammoniumnitratlösung hinzugegeben und der Inhalt des Becherglases zum Sieden erhitzt. Zu dieser kochenden Lösung läßt man im feinen Strahle, mit Hilfe eines kapillar ausgezogenen Trichters, 18 ccm einer kochenden 3%igen Ammoniummolybdatlösung hinzufließen, schwenkt das Becherglas einige Minuten um und läßt dann 20 Minuten in der Wärme stehen, weil die Reaktion nicht augenblicklich erfolgt, sondern einige Zeit zu ihrer Vollendung nötig ist.

Nun wird die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit durch ein gewogenes Asbestfiltrerröhrchen (Saugpumpe) abgegossen, der Niederschlag mit der Waschflüssigkeit — bestehend aus 50 Gramm Ammoniumnitrat und 40 ccm 25%iger Salpetersäure zu 1 Liter Wasser gelöst — mehrere Male dekantiert.

Alsdann wird er, um ihn vollkommen rein zu erhalten, in 10 ccm 8%iger Ammoniakflüssigkeit gelöst und, nach Hinzugabe von 20 ccm Ammoniumnitratlösung, 30 ccm Wasser und 1–2 ccm Ammonmolybdatlösung, zum Kochen erhitzt und nun 20 ccm siedende Salpetersäure zugegeben.

Jetzt ist der entstandene Molybdatniederschlag rein und wird auf dem Asbestfilter gesammelt, viermal mit kochender Waschflüssigkeit — das Abtropfende darf mit Ferrocyankalium

\*) Die Verwendung von Glasgefäßen aus Jenenser Glas ist bei der Ausführung dieser Analysen sehr anzuraten, da dieses Glas gegen chemische Agentien sehr widerstandsfähig ist und vor allen Dingen weniger Kieselsäure an die Lösung abgibt, als gewöhnliches Glas.

Bei Verwendung des letzteren, konnte ich in der Salzlösung 38–77 Milligramm Kieselsäure nachweisen, eine Menge, die das weitere Verarbeiten sehr erschwert, da sie quantitativ herausgeschafft werden muß.



keine Reaktion mehr geben —, zweimal mit warmem 90%igen Alkohol und einmal mit Äther nachgewaschen.

Nachdem der so behandelte Niederschlag eine halbe Stunde im Wassertrockenschrank bei zirka 95° getrocknet ist, läßt man ihn zwei Tage im Exsikkator über Schwefelsäure stehen und ermittelt dann durch Wägung und Umrechnung seinen Gehalt an Phosphorsäure.

Diese in Vorstehendem beschriebene Methode habe ich auf ihre Zuverlässigkeit geprüft und die Resultate unten angegeben. Ich stellte mir eine Lösung von bekanntem Gehalt an phosphorsaurem Kali her und gab hiervon genau abgemessene Mengen zu Salzlösungen, die analog dem konzentrierten Meerwasser zusammengesetzt waren.

Die Bestimmungen ergaben:

| Vorhanden<br>Milligramm<br>$P_2 O_5$ | Gefunden<br>Milligramm<br>$P_2 O_5$ | Differenz<br>in % |
|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------|
| 0,4863                               | 0,4769                              | — 2 %             |
| 0,4863                               | 0,4996                              | + 3 %             |
| 0,6079                               | 0,5980                              | — 2 %             |
| 0,9119                               | 0,9273                              | + 2 %             |
| 1,2159                               | 1,260                               | + 4 %             |

### Die Tabellen.

Die nach der angegebenen Methode ermittelten Zahlen habe ich in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Die Tabellen Nr. 1, 2, 3, und 4 geben die in 10 Litern Wasser durch die Analyse gefundenen Werte wieder, in der letzten Kolumne den Gehalt an  $P_2 O_5$  im Kubikmeter, abgerundet auf ganze Milligramme.

Die Rubrik „Bemerkungen“ enthält den Namen des Untersuchers insoweit, als die Analysen nicht von mir selber ausgeführt sind; ferner den Vermerk über einzelne, für die Analyse verlorengegangene, Wasserproben.

Die größeren Lücken in den Tabellen Nr. 1 und 2 (Nord- und Ostsee) sind teils durch den Verlust der Proben entstanden, teils sind auf einigen Fahrten keine Proben geschöpft worden.

Die Wasserproben vom Februar und Mai 1904 (Nord- und Ostsee) sind zum Teil durch Erfrieren, — in dem Raume, wo sie für die spätere Untersuchung aufbewahrt wurden —, zum Teil durch Bruch beim Umzug des Laboratoriums verloren gegangen.

Ostsee, 1905 Mai, August und November, Inhalt der Korbflaschen erfroren.

Nordsee, 1907 Februar und August keine Proben geschöpft.



Ostsee, 1907 August keine Proben erhalten, desgleichen nicht Nordsee, 1908 Februar.

Nordsee, 1909 Mai und November keine Proben geschöpft.

1910 weder in der Nordsee noch in der Ostsee Proben entnommen.

Nordsee, Februar 1911 keine Proben geschöpft.

1913 aus Nord- und Ostsee keine Proben, weil in diesem Jahre nur die Fahrt in die Barentssee stattgefunden.

1914 keine Fahrt in die Ostsee, nur eine Hin- und Rückfahrt durch die Nordsee nach dem Nord-Atlantic.

Wie ersichtlich, habe ich die Phosphorsäure, um einen Vergleich mit älteren Analysen zu erleichtern, auch als Anhydrid „ $P_2O_5$ “ berechnet; als dreiwertiges Ion „ $PO_4$ “, weil es auf Grund der Ionentheorie jetzt gebräuchlich ist, die Säuren als Ion anzugeben.

Wie oben erwähnt, habe ich die Phosphorsäure an Kalk gebunden, und in der Tabelle die Wiedergabe als Monocalciumphosphat gewählt, weil es den Pflanzen in dieser Form für die Ernährung und den Aufbau am leichtesten zugänglich ist.

Bei Betrachtung der Werte in den Tabellen 1, 2, 3 und 4 sehen wir zunächst, daß ein Abhängigkeitsverhältnis zwischen der Temperatur und dem Gehalt an Phosphorsäure nicht erkennbar ist.

Es sind aber auch in der Untersuchungsreihe zu viele Lücken enthalten, so daß es geboten erscheint, den Versuch aufzugeben, einen Zusammenhang zu suchen, bevor die vorliegenden Resultate durch Material von späteren Fahrten ergänzt worden sind.

Der besseren Übersicht wegen habe ich trotzdem in Tabelle Nr. 5 aus der Anzahl der aus den Monaten Februar, Mai, August und November vorliegenden Untersuchungen die Mittelzahlen von Temperatur und  $P_2O_5$  = Gehalt zusammengestellt, doch geht aus diesen Werten nur hervor, daß im Mai sämtlicher Jahre, soweit Analysen vorliegen, der niedrigste Gehalt an Phosphorsäure gefunden wurde.

Diese Abnahme kann meines Erachtens nur auf Verbrauch durch die Organismen zurückgeführt werden, wie es ja auch für die Kieselsäure für denselben Monat dieser Jahre bereits nachgewiesen ist.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn wir einen Vergleich ziehen zwischen dem Phosphorsäuregehalt des Oberflächen- und des Tiefenwassers (Tabelle Nr. 6). Hier tritt ein Unterschied deutlich hervor, indem das Tiefenwasser in den meisten Fällen bedeutend reicher an Phosphorsäure ist.

In einigen Fällen ist der Unterschied aber nur sehr gering, z. B. Nordsee 1909 im März; auf Station 4 sind sogar 2 Milligramm weniger in der Tiefe (im Kubikmeter) gefunden worden.

Ganz besonders in die Augen fallend ist Station „Kleiner Belt“ im März 1912, hier beträgt der Phosphorsäuregehalt in der Tiefe 37 Milligramm (im Kubikmeter) weniger, als im Oberflächenwasser.

Daß diese Ausnahmen in Nord- und Ostsee verschiedener Jahre, soweit Fahrten in diesem Monat unternommen wurden, in den März fallen, erscheint mir von besonderem Interesse zu sein.



In diesem Monat findet, soweit die Anzahl der Untersuchungen einen Schluß gestattet, augenscheinlich ein Emporsteigen der Nährsalze vom Boden her statt.

Dieses Emporsteigen von phosphorsauren Salzen und auch von anorganischen Stickstoffverbindungen hat dann das Ansteigen des Planktons (das Frühjahrsmaximum) zur Folge.

Die Erscheinung, daß in den anderen Monaten in der Regel das Tiefenwasser reicher an Phosphorsäure ist, führe ich zunächst auf den Einfluß des Bodens zurück.

Neue quantitative Untersuchungen über den Phosphorsäuregehalt desselben liegen zwar, meines Wissens, noch nicht vor, aber zumal in Nord- und Ostsee, wo es sich um geringe Tiefen handelt, und der Boden zum Teil reichlich organische Substanz enthält, ist selbstverständlich auch die Phosphorsäure in entsprechender Menge vorhanden, ganz abgesehen von ihrem Vorkommen als Apatit oder sonstigen Verbindungen.

Ein anderer Grund für die Zunahme in der Tiefe ist wohl darin zu suchen, daß die abgestorbenen Organismen in bestimmten Schichten, z. B. in der 800 Meter-Zone, wie wir es bei den Stickstoffverbindungen gesehen, soweit durch die Stoffwechselprodukte der Bakterien und vielleicht auch durch Pilze zersetzt sind, daß die Produkte dieser Zersetzung wasserlöslich, beziehungsweise mineralisiert worden sind; Schichten, in denen eine stattgefundene Oxydation sich auch durch den Rückgang des Sauerstoffs zu erkennen gibt.

Im Boden kommt die Phosphorsäure außer in organischer Bindung nach Stoklasa (2) vor als Mono-, Di-, Tri- und Tetraphosphat des Kaliums, Natriums, Calciums, Magnesiums, Aluminiums, Eisens und Mangans, die Hauptmenge an Calcium und Magnesium gebunden, eine Annahme, die Bassett (19) auch vertritt, während Versuche von Pratolongo (20) ergaben, daß die Bindung der Phosphorsäure im Boden vor allem auf Absorptionsvorgänge durch Bodenkolloide (hauptsächlich Hydroxyde des Eisens, Aluminiums und Mangans), aber auch auf chemische Bindung durch Kalksalze zurückzuführen ist.

Durch die Stoffwechselprodukte (Stoklasa loc. cit.) autotropher und heterotropher Bakterien (Kohlensäure und andere organische Säuren) werden diese Phosphate in Lösung gebracht und können so in die darüberliegenden Wasserschichten hineindiffundieren, oder durch Konvektionsströmungen den oberen Schichten mitgeteilt werden.

Die Ursache der Erscheinung der Diffusion liegt, wie Nernst (Zeitschr. für physikal. Chemie Bd. 2, Seite 613, 1888) nachgewiesen hat, in dem osmotischen Druck der gelösten Stoffe.

Da der osmotische Druck proportional der Konzentration der gelösten Stoffe ist, so ergibt sich, daß die Diffusionsgeschwindigkeit, die durch die Differenz der osmotischen Drucke in zwei sich berührenden Salzlösungen entsteht auch der Differenz in der Konzentration dieser Lösungen proportional ist.



Tabelle Nr. 1.

## Nordsee.

| Jahr | Monat    | Station | Gelotete Tiefe<br>m | Schöpftiefe<br>m | Position |          | Temperatur<br>° Cels. | Phosphorsäure<br>als          |                  |                                                                           | Bemerkungen                 | Milli-<br>gramm<br>P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> im<br>Kubik-<br>meter<br>(ab-<br>gerundet) |
|------|----------|---------|---------------------|------------------|----------|----------|-----------------------|-------------------------------|------------------|---------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
|      |          |         |                     |                  | N B      | Ö L      |                       | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | P O <sub>4</sub> | Ca H <sub>4</sub><br>(P O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub><br>H <sub>2</sub> O |                             |                                                                                             |
|      |          |         |                     |                  |          |          |                       |                               |                  |                                                                           |                             |                                                                                             |
| 1904 | Aug. 2   | 1       | 40                  | 0                | 54° 41'  | 6° 12'   | 19,70°                | 1,215                         | 1,625            | 2,155                                                                     |                             | 122                                                                                         |
|      | " 3      | 4       | 85                  | 0                | 56° 41'  | 2° 15'   | 15,70°                | 1,272                         | 1,701            | 2,256                                                                     |                             | 127                                                                                         |
|      | " 6      | 8       | 325                 | 0                | 58° 22'  | 5° 31'   | 16,15°                | 1,287                         | 1,722            | 2,282                                                                     |                             | 129                                                                                         |
|      | Nov. 13  | 1       | 39                  | 0                | 54° 41'  | 6° 12'   | 11,6°                 | 1,499                         | 2,005            | 2,658                                                                     |                             | 150                                                                                         |
|      | " 15     | 4       | 86                  | 0                | 56° 41'  | 2° 15'   | 9,7°                  | 1,491                         | 1,995            | 2,645                                                                     |                             | 149                                                                                         |
|      | " 16     | 7       | 289                 | 0                | 58° 10'  | 5° 12,5' | 9,2°                  | 1,506                         | 2,015            | 2,672                                                                     |                             | 151                                                                                         |
| 1905 | Febr. 13 | 1       | 40                  | 0                | 54° 41'  | 6° 12'   | 3,99°                 | 1,506                         | 2,015            | 2,672                                                                     |                             | 151                                                                                         |
|      | " 14     | 4       | 83                  | 0                | —        | —        | —                     | —                             | —                | —                                                                         | Korbflasche<br>verunreinigt | —                                                                                           |
|      | " 15     | 7       | 269                 | 0                | —        | —        | —                     | —                             | —                | —                                                                         |                             | —                                                                                           |
|      | Mai 10   | 1       | 40                  | 0                | 54° 41'  | 6° 12'   | 8,10°                 | 0,698                         | 0,933            | 1,237                                                                     |                             |                                                                                             |
|      | " 12     | 4       | 84                  | 0                | 56° 41'  | 2° 15'   | 7,45°                 | 0,860                         | 1,150            | 1,525                                                                     |                             | 86                                                                                          |
|      | " 14     | 7       | 300                 | 0                | 58° 10'  | 5° 12'   | 6,95°                 | 0,863                         | 1,154            | 1,531                                                                     |                             | 86                                                                                          |
|      | Aug. 11  | 1       | 41                  | 0                | 54° 41'  | 6° 12'   | 16,4°                 | 1,129                         | 1,511            | 2,003                                                                     |                             | 113                                                                                         |
|      | " 13     | 4       | 82                  | 0                | 56° 41'  | 2° 15'   | 15,10°                | 1,167                         | 1,561            | 2,070                                                                     |                             | 117                                                                                         |
|      | Nov. 12  | 1       | 42                  | 0                | 54° 41'  | 6° 12'   | 9,40°                 | 1,518                         | 2,030            | 2,691                                                                     |                             | 152                                                                                         |
|      | " 18     | 4       | 81                  | 0                | 56° 41'  | 2° 15'   | 7,75°                 | 1,453                         | 1,944            | 2,578                                                                     |                             | 145                                                                                         |
|      | " 19     | 7       | 285                 | 0                | 58° 10'  | 5° 12'   | 6,45°                 | 1,484                         | 1,985            | 2,632                                                                     |                             | 149                                                                                         |
| 1906 | Febr. 13 | 1       | 40                  | 0                | 54° 40'  | 6° 12'   | 4,80°                 | 1,571                         | 2,101            | 2,786                                                                     |                             | 157                                                                                         |
|      | " 15     | 4       | 85                  | 0                | 56° 40'  | 2° 15'   | 6,25°                 | 1,548                         | 2,071            | 2,745                                                                     |                             | 155                                                                                         |
|      | Mai 11   | 1       | 41                  | 0                | —        | —        | —                     | —                             | —                | —                                                                         | durch Erfrieren<br>verloren | —                                                                                           |
|      | " 14     | 4       | 83                  | 0                | —        | —        | —                     | —                             | —                | —                                                                         |                             | —                                                                                           |
|      | Aug. 14  | 1       | 41                  | 0                | —        | —        | —                     | —                             | —                | —                                                                         |                             | —                                                                                           |
|      | " 17     | 4       | 84                  | 0                | 56° 40'  | 2° 15'   | 15,10°                | 1,362                         | 1,823            | 2,417                                                                     |                             | 136                                                                                         |
|      | Nov. 13  | 1       | 41                  | 0                | 54° 41'  | 6° 12'   | 12,20°                | 1,938                         | 2,593            | 3,488                                                                     |                             | 194                                                                                         |
|      | " 14     | 4       | 83                  | 0                | 56° 41'  | 2° 15'   | 9,25°                 | 1,930                         | 2,582            | 3,424                                                                     | Dr. Waechter                | 193                                                                                         |
|      | " 16     | 7       | 296                 | 0                | 58° 10'  | 5° 12,5' | 8,85°                 | 2,205                         | 2,950            | 3,911                                                                     | "                           | 221                                                                                         |
| 1907 | Mai 5    | 1       | 41                  | 0                | 54° 41'  | 6° 12'   | 6,98°                 | 0,761                         | 1,018            | 1,350                                                                     |                             | 76                                                                                          |
|      | " 8      | 4       | 81                  | 0                | 56° 41'  | 2° 15'   | 6,67°                 | 0,773                         | 1,034            | 1,371                                                                     |                             | 77                                                                                          |
|      | " 10     | 7       | 288                 | 0                | 58° 10'  | 5° 12,5' | 6,40°                 | 0,749                         | 1,003            | 1,329                                                                     |                             | 75                                                                                          |
|      | Nov. 30  | 4       | 91                  | 0                | 56° 41'  | 2° 15'   | 8,75°                 | 1,207                         | 1,615            | 2,141                                                                     |                             | 121                                                                                         |



## 1. Fortsetzung.

## Nordsee.

| Jahr     | Monat   | Station | Gelotete Tiefe<br>m | Schöpttiefe<br>m | Position |         | Temperatur<br>° Cels. | Phosphorsäure<br>als          |                  |                                                                           | Bemerkungen  | Milli-<br>gramm<br>P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> im<br>Kubik-<br>meter<br>(ab-<br>gerundet) |           |
|----------|---------|---------|---------------------|------------------|----------|---------|-----------------------|-------------------------------|------------------|---------------------------------------------------------------------------|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
|          |         |         |                     |                  |          |         |                       | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | P O <sub>4</sub> | Ca H <sub>4</sub><br>(P O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub><br>H <sub>2</sub> O |              |                                                                                             |           |
|          |         |         |                     |                  | N B      | Ö L     |                       | Milligramm<br>in 10 Litern    |                  |                                                                           |              |                                                                                             |           |
| 1908     | Mai 26  | 1       | 41                  | 0                | 54° 49'  | 5° 50'  | 10,2°                 | 0,842                         | 1,126            | 1,494                                                                     | Dr. Waechter | 84                                                                                          |           |
|          | " 25    | 4       | 83                  | 0                | 56° 40'  | 2° 14'  | 8,80°                 | 0,803                         | 1,074            | 1,424                                                                     |              | 80                                                                                          |           |
|          | " 20    | 7       | 292                 | 0                | 58° 8'   | 5° 10'  | 6,48°                 | 0,762                         | 1,019            | 1,350                                                                     |              | 76                                                                                          |           |
|          | Aug. 22 | 1       | 42                  | 0                | 54° 49'  | 5° 50'  | 15,38°                | 1,181                         | 1,580            | 2,094                                                                     |              | 118                                                                                         |           |
|          | " 21    | 4       | 80                  | 0                | 56° 40'  | 2° 14'  | 13,98°                | 1,298                         | 1,737            | 2,303                                                                     |              | 130                                                                                         |           |
|          | " 17    | 7       | 300                 | 0                | 58° 8'   | 5° 10'  | 13,30°                | 1,166                         | 1,560            | 2,068                                                                     |              | 117                                                                                         |           |
|          | 1909    | März 4  | 1                   | 42               | 0        | 54° 49' | 5° 50'                | 4,00°                         | 1,256            | 1,681                                                                     |              | 2,229                                                                                       | Dr. Spieß |
| " 4      |         | 1       | 42                  | 41               | 54° 49'  | 5° 50'  | 3,90°                 | 1,268                         | 1,696            | 2,249                                                                     | 127          |                                                                                             |           |
| " 3      |         | 4       | 77                  | 0                | 56° 41'  | 2° 15'  | 5,42°                 | 1,533                         | 2,051            | 2,719                                                                     | 153          |                                                                                             |           |
| " 3      |         | 4       | 77                  | 75               | 56° 41'  | 2° 15'  | 5,47°                 | 1,506                         | 2,015            | 2,671                                                                     | 151          |                                                                                             |           |
| Febr. 26 |         | 7       | 271                 | 0                | 58° 8'   | 5° 10'  | 3,71°                 | 1,320                         | 1,767            | 2,342                                                                     | 132          |                                                                                             |           |
| " 26     |         | 7       | 271                 | 265              | 58° 8'   | 5° 10'  | 6,17°                 | 1,736                         | 2,322            | 3,078                                                                     | 174          |                                                                                             |           |
| " 27     |         | 18      | 118                 | 0                | 58° 48'  | 3° 15'  | 6,70°                 | 1,452                         | 1,942            | 2,574                                                                     | 145          |                                                                                             |           |
| Aug. 30  |         | 1       | 43                  | 0                | 54° 49'  | 5° 50'  | 14,73°                | 1,726                         | 2,308            | 3,061                                                                     | Dr. Waechter | 173                                                                                         |           |
| " 29     |         | 4       | 80                  | 0                | 56° 41'  | 2° 15'  | 13,70°                | 1,657                         | 2,217            | 2,940                                                                     | "            | 166                                                                                         |           |
| " 29     |         | 5       | 60                  | 0                | 57° 41'  | 3° 10'  | 13,30°                | 1,674                         | 2,239            | 2,969                                                                     | "            | 167                                                                                         |           |
| " 28     |         | 7       | 285                 | 0                | 58° 8'   | 5° 10'  | 13,50°                | 1,549                         | 2,072            | 2,747                                                                     | "            | 155                                                                                         |           |
| 1911     |         | Mai 4   | 1                   | 39               | 0        | 54° 49' | 5° 50'                | 6,10°                         | 0,674            | 0,901                                                                     | 1,195        | Dr. Riecke                                                                                  |           |
|          | " 4     | 1       | 39                  | 38               | 54° 49'  | 5° 50'  | 4,79°                 | 0,696                         | 0,932            | 1,235                                                                     | "            | 70                                                                                          |           |
|          | " 5     | 4       | 84                  | 0                | 56° 41'  | 2° 15'  | 6,72°                 | 0,689                         | 0,922            | 1,222                                                                     | "            | 69                                                                                          |           |
|          | " 5     | 4       | 84                  | 83               | 56° 41'  | 2° 15'  | 5,81°                 | 0,821                         | 1,100            | 1,457                                                                     | "            | 82                                                                                          |           |
|          | " 6     | 7       | 289                 | 0                | 58° 8'   | 5° 10'  | 6,65°                 | 0,507                         | 0,679            | 0,900                                                                     | "            | 51                                                                                          |           |
|          | " 6     | 7       | 289                 | 287              | 58° 8'   | 5° 10'  | 5,83°                 | 0,855                         | 1,144            | 1,517                                                                     | "            | 86                                                                                          |           |
|          | Juni 2  | 6       | 100                 | 0                | 58° 0'   | 4° 37'  | 12,72°                | 0,666                         | 0,891            | 1,182                                                                     | "            | 67                                                                                          |           |
|          | " 2     | 6       | 100                 | 20               | 58° 0'   | 4° 37'  | 8,94°                 | 0,666                         | 0,891            | 1,182                                                                     | "            | 67                                                                                          |           |
|          | " 2     | 6       | 100                 | 98               | 58° 0'   | 4° 37'  | 6,18°                 | 0,825                         | 1,104            | 1,463                                                                     | "            | 83                                                                                          |           |
|          | " 14    | 6       | 99                  | 0                | 57° 55'  | 4° 46'  | 10,90°                | 0,669                         | 0,896            | 1,188                                                                     | "            | 67                                                                                          |           |
|          | " 14    | 6       | 99                  | 20               | 57° 55'  | 4° 46'  | 8,77°                 | 0,662                         | 0,886            | 1,180                                                                     | "            | 66                                                                                          |           |
|          | " 14    | 6       | 99                  | 97               | 57° 55'  | 4° 46'  | 7,70°                 | 0,859                         | 1,150            | 1,524                                                                     | "            | 86                                                                                          |           |



## 2. Fortsetzung.

## Nordsee.

| Jahr | Monat    | Station         | Gelotete Tiefe<br>m | Schöpfungtiefe<br>m | Position |         | Temperatur<br>° Cels. | Phosphorsäure<br>als          |                  |                                                                           | Bemerkungen  | Milli-<br>gramm<br>P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> im<br>Kubik-<br>meter<br>(ab-<br>gerundet) |
|------|----------|-----------------|---------------------|---------------------|----------|---------|-----------------------|-------------------------------|------------------|---------------------------------------------------------------------------|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
|      |          |                 |                     |                     | N B      | Ö L     |                       | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | P O <sub>4</sub> | Ca H <sub>4</sub><br>(P O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub><br>H <sub>2</sub> O |              |                                                                                             |
|      |          |                 |                     |                     |          |         |                       | Milligramm<br>in 10 Litern    |                  |                                                                           |              |                                                                                             |
| 1912 | Sept. 6  | 12. 9<br>Nr.10  | 247                 | 0                   | 59° 4'   | 5° 3'   | 14,40°                | 1,151                         | 1,539            | 2,041                                                                     | Dr. Waechter | 115                                                                                         |
|      | „ 6      | „               | 247                 | 245                 | 59° 4'   | 5° 3'   | 6,35°                 | 1,688                         | 2,258            | 2,994                                                                     | „            | 169                                                                                         |
|      | Oktob. 7 | 12. 10<br>Nr.20 | 25                  | 0                   | 54° 40'  | 4° 9'   | 13,05°                | 1,257                         | 1,681            | 2,229                                                                     | „            | 126                                                                                         |
|      | „ 8      | 12. 10<br>Nr.23 | 40                  | 0                   | 52° 38'  | 3° 17'  | 13,18°                | 1,057                         | 1,415            | 1,875                                                                     | „            | 106                                                                                         |
|      | „ 8      | „               | 40                  | 38                  | 52° 38'  | 3° 17'  | 13,15°                | 1,237                         | 1,655            | 2,194                                                                     | „            | 124                                                                                         |
|      | „ 10     | 12. 10<br>Nr.29 | 34                  | 0                   | 51° 14'  | 2° 5,5' | 13,10°                | 1,220                         | 1,633            | 2,165                                                                     | „            | 122                                                                                         |
|      | „ 10     | „               | 34                  | 32                  | 51° 14'  | 2° 5,5' | 13,17°                | 1,468                         | 1,965            | 2,605                                                                     | „            | 147                                                                                         |
|      | Nov. 15  | 7               | 290                 | 0                   | 58° 8'   | 5° 10'  | 7,50°                 | 1,533                         | 2,051            | 2,719                                                                     | „            | 153                                                                                         |
|      | „ 15     | 7               | 290                 | 280                 | 58° 8'   | 5° 10'  | 6,18°                 | 1,754                         | 2,347            | 3,112                                                                     | „            | 175                                                                                         |
| 1914 | Mai 6    | 1               | 41                  | 0                   | 54° 49'  | 5° 50'  | 7,95°                 | 0,752                         | 1,006            | 1,334                                                                     |              | 75                                                                                          |
|      | „ 6      | 1               | 41                  | 39                  | 54° 49'  | 5° 50'  | 7,37°                 | 0,795                         | 1,063            | 1,410                                                                     |              | 80                                                                                          |
|      | „ 8      | 4               | 85                  | 0                   | 56° 41'  | 2° 15'  | 8,32°                 | 0,791                         | 1,058            | 1,403                                                                     |              | 79                                                                                          |
|      | „ 8      | 4               | 85                  | 83                  | 56° 41'  | 2° 15'  | 6,78°                 | 0,821                         | 1,099            | 1,457                                                                     |              | 82                                                                                          |
|      | „ 9      | 7               | 300                 | 0                   | 58° 17'  | 4° 58'  | 7,10°                 | 0,799                         | 1,068            | 1,416                                                                     |              | 80                                                                                          |
|      | „ 9      | 7               | 300                 | 290                 | 58° 17'  | 4° 58'  | 6,90°                 | 0,878                         | 1,175            | 1,558                                                                     |              | 88                                                                                          |
|      | Juli 11  | 1               | 41                  | 0                   | 54° 49'  | 5° 50'  | 17,70°                | 1,109                         | 1,484            | 1,967                                                                     |              | 111                                                                                         |
|      | „ 11     | 1               | 41                  | 40                  | 54° 49'  | 5° 50'  | 9,30°                 | 1,188                         | 1,590            | 2,108                                                                     |              | 119                                                                                         |
|      | „ 11     | 4               | 77                  | 0                   | 56° 41'  | 2° 15'  | 15,13°                | 1,007                         | 1,347            | 1,786                                                                     |              | 101                                                                                         |
|      | „ 11     | 4               | 77                  | 75                  | 56° 41'  | 2° 15'  | 7,12°                 | 1,075                         | 1,438            | 1,907                                                                     |              | 108                                                                                         |
|      | „ 20     | 7               | 305                 | 0                   | 58° 8'   | 5° 10'  | 19,30°                | 1,022                         | 1,367            | 1,812                                                                     |              | 102                                                                                         |
|      | „ 20     | 7               | 305                 | 290                 | 58° 8'   | 5° 10'  | 7,26°                 | 1,162                         | 1,554            | 2,061                                                                     |              | 116                                                                                         |
|      | „ 20     | K 10            | 205                 | 0                   | 57° 44'  | 9° 3'   | 21,80°                | 1,026                         | 1,372            | 1,819                                                                     |              | 103                                                                                         |
|      | „ 20     | „               | 205                 | 200                 | 57° 44'  | 9° 3'   | 6,80°                 | 1,204                         | 1,610            | 2,135                                                                     |              | 120                                                                                         |



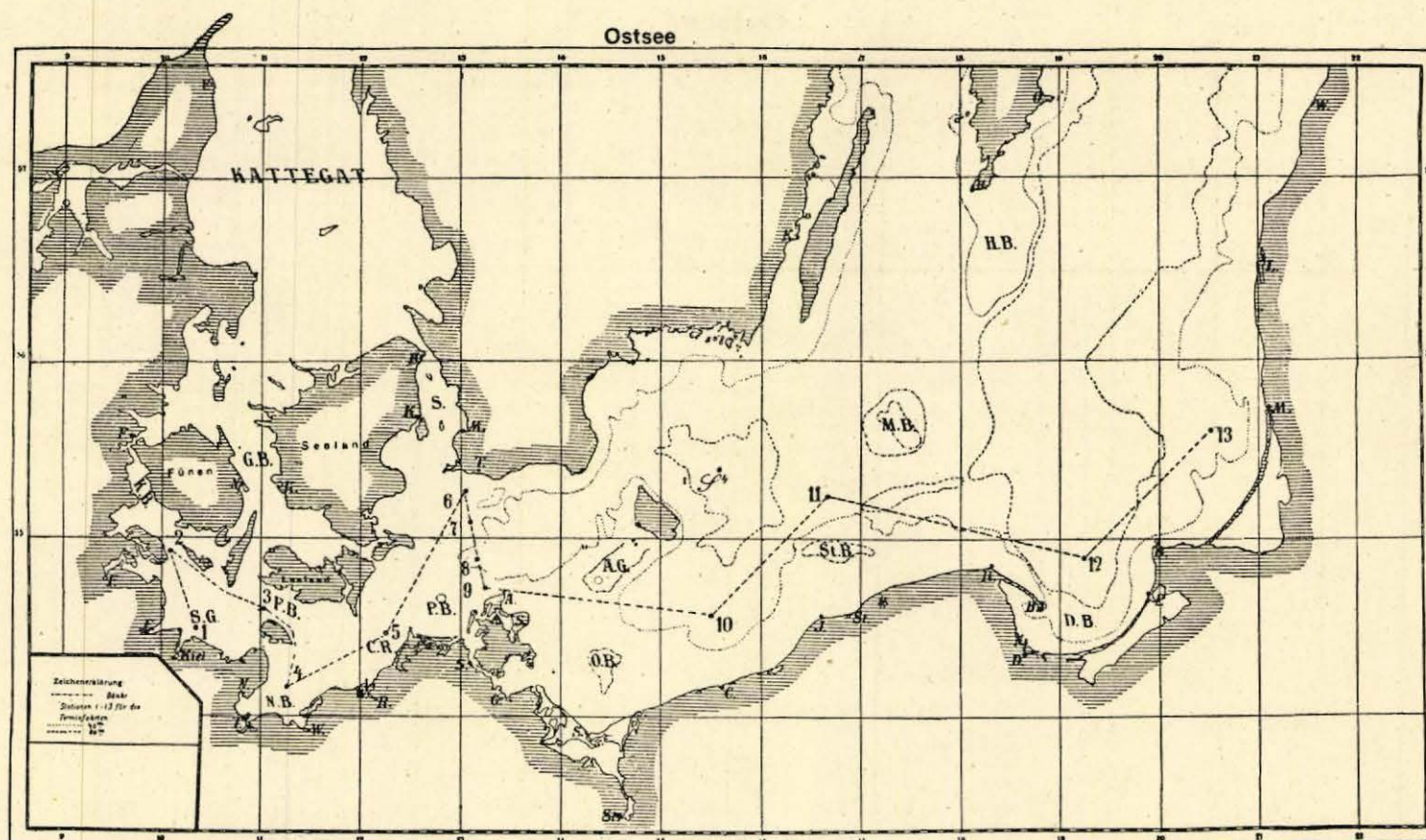


Tabelle Nr. 2.

## Ostsee.

| Jahr | Monat     | Station | Gelotete Tiefe<br>m | Schöpfungtiefe<br>m | Position  |         | Temperatur<br>° Cels. | Phosphorsäure<br>als          |                  |                                                                           | Bemerkungen                   | Milli-<br>gramm<br>P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> im<br>Kubik-<br>meter<br>(ab-<br>gerundet) |
|------|-----------|---------|---------------------|---------------------|-----------|---------|-----------------------|-------------------------------|------------------|---------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
|      |           |         |                     |                     | N B       | Ö L     |                       | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | P O <sub>4</sub> | Ca H <sub>4</sub><br>(P O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub><br>H <sub>2</sub> O |                               |                                                                                             |
|      |           |         |                     |                     |           |         |                       |                               |                  |                                                                           |                               |                                                                                             |
| 1904 | Aug. 10   | 1       | 19                  | 0                   | 54° 30'   | 10° 21' | 17,35°                | 1,707                         | 2,284            | 3,027                                                                     |                               | 171                                                                                         |
|      | „ 14      | 8       | 45                  | 0                   | 54° 54'   | 13° 12' | 12,75°                | 1,518                         | 2,030            | 2,691                                                                     |                               | 152                                                                                         |
|      | Oktob. 31 | 1       | 20,5                | 0                   | 54° 29,5' | 10° 21' | 10,0°                 | 1,696                         | 2,268            | 3,007                                                                     |                               | 170                                                                                         |
| 1905 | Jan. 30   | 1       | 18                  | 0                   | 54° 30'   | 10° 21' | 1,47°                 | 1,764                         | 2,360            | 3,128                                                                     |                               | 176                                                                                         |
|      | Febr. 4   | 11      | 72                  | 0                   | 55° 17'   | 16° 40' | 2,51°                 | 1,624                         | 2,172            | 2,880                                                                     |                               | 162                                                                                         |
| 1906 | Febr. 2   | 1       | 20                  | 0                   | 54° 30'   | 10° 21' | 2,30°                 | 1,707                         | 2,284            | 3,027                                                                     |                               | 171                                                                                         |
|      | „ 6       | 11      | 70                  | 0                   | 55° 17'   | 16° 40' | 2,70°                 | 1,601                         | 2,142            | 2,840                                                                     |                               | 160                                                                                         |
|      | Mai 1     | 1       | 20                  | 0                   | 54° 30'   | 10° 21' | 6,75°                 | 1,098                         | 1,468            | 1,947                                                                     |                               | 110                                                                                         |
|      | „ 5       | 11      | 69                  | 0                   | 55° 17'   | 16° 40' | 4,30°                 | 1,056                         | 1,413            | 1,873                                                                     |                               | 106                                                                                         |
|      | Aug. 1    | 1       | 19,5                | 0                   | 54° 30'   | 10° 21' | 18,90°                | 1,593                         | 2,132            | 2,826                                                                     |                               | 159                                                                                         |
|      | „ 5       | 11      | 79                  | 0                   | 55° 17'   | 16° 40' | 16,70°                | 1,510                         | 2,020            | 2,678                                                                     |                               | 151                                                                                         |
|      | Nov. 1    | 1       | 20                  | 0                   | —         | —       | —                     | —                             | —                | —                                                                         | } durch Erfrieren<br>verloren | —                                                                                           |
|      | „ 6       | 12      | 106                 | 0                   | —         | —       | —                     | —                             | —                | —                                                                         |                               | —                                                                                           |

3\*



Fortsetzung.

## Ostsee.

| Jahr | Monat    | Station              | Gelotete Tiefe<br>m | Schöptiefe<br>m | Position  |         | Tem-<br>peratur<br>° Cels. | Phosphorsäure<br>als          |                  |                                                                           | Bemerkungen                               | Milli-<br>gramm<br>P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> im<br>Kubik-<br>meter<br>(ab-<br>gerundet) |
|------|----------|----------------------|---------------------|-----------------|-----------|---------|----------------------------|-------------------------------|------------------|---------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
|      |          |                      |                     |                 | N B       | Ö L     |                            | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | P O <sub>4</sub> | Ca H <sub>4</sub><br>(P O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub><br>H <sub>2</sub> O |                                           |                                                                                             |
|      |          |                      |                     |                 |           |         |                            |                               |                  |                                                                           |                                           |                                                                                             |
| 1907 | Febr. 4  | 1                    | 20                  | 0               | 54° 29,5' | 10° 21' | 0,40°                      | 1,669                         | 2,233            | 2,960                                                                     | } durch Erfrieren<br>verloren             | 167                                                                                         |
|      | „ 7      | 11                   | 74                  | 0               | 55° 15'   | 16° 40' | 1,90°                      | 1,624                         | 2,172            | 2,880                                                                     |                                           | 162                                                                                         |
|      | April 24 | 1                    | 20                  | 0               | 54° 29,5' | 10° 21' | —                          | —                             | —                | —                                                                         |                                           | —                                                                                           |
|      | „ 28     | 11                   | 76                  | 0               | 55° 15'   | 16° 40' | —                          | —                             | —                | —                                                                         |                                           | —                                                                                           |
|      | Nov. 16  | 1                    | 19,5                | 0               | 54° 30'   | 10° 21' | 8,60°                      | 1,661                         | 2,223            | 2,947                                                                     | 166                                       |                                                                                             |
|      | „ 17     | 2                    | 35                  | 0               | 54° 56'   | 10° 13' | 9,20°                      | 1,733                         | 2,319            | 3,075                                                                     | 173                                       |                                                                                             |
| 1908 | „ 17     | 3                    | 35                  | 0               | 54° 36'   | 11° 1'  | 8,50°                      | 1,586                         | 2,121            | 2,813                                                                     | 159                                       |                                                                                             |
|      | Febr. 15 | 1                    | 20                  | 0               | 54° 30'   | 10° 21' | 2,40°                      | 1,350                         | 1,806            | 2,155                                                                     | 135                                       |                                                                                             |
|      | „ 16     | 2                    | 34                  | 0               | 54° 56'   | 10° 13' | 2,20°                      | 1,341                         | 1,795            | 2,379                                                                     | 134                                       |                                                                                             |
|      | Mai 9    | 1                    | 19,5                | 0               | 54° 30'   | 10° 21' | 7,24°                      | 1,249                         | 1,671            | 2,215                                                                     | 125                                       |                                                                                             |
|      | „ 9      | 2                    | 33                  | 0               | 54° 56'   | 10° 13' | 7,13°                      | 1,026                         | 1,372            | 1,819                                                                     | 103                                       |                                                                                             |
|      | Aug. 7   | 1                    | 20                  | 0               | 54° 30'   | 10° 21' | 19,68°                     | 1,744                         | 2,333            | 3,094                                                                     | Dr. Waechter                              | 174                                                                                         |
|      | Nov. 23  | XI                   | 44                  | 0               | 54° 49'   | 13° 15' | 6,20°                      | 1,283                         | 1,716            | 2,276                                                                     | 128                                       |                                                                                             |
|      | „ 23     | XI                   | 44                  | 43              | 54° 49'   | 13° 15' | 6,15°                      | 1,416                         | 1,894            | 2,511                                                                     | 142                                       |                                                                                             |
|      | „ 24     | XIII                 | 61                  | 0               | 54° 35'   | 15° 30' | 6,90°                      | 1,098                         | 1,468            | 2,451                                                                     | 110                                       |                                                                                             |
|      | „ 24     | XIII                 | 61                  | 60              | 54° 35'   | 15° 30' | 6,30°                      | 1,249                         | 1,671            | 2,215                                                                     | 125                                       |                                                                                             |
|      | Dez. 20  | IV                   | 33                  | 0               | 54° 56'   | 10° 6'  | 4,34°                      | 1,154                         | 1,544            | 2,048                                                                     | 115                                       |                                                                                             |
|      | „ 20     | IV                   | 33                  | 32              | 54° 56'   | 10° 6'  | 6,32°                      | 1,337                         | 1,789            | 2,372                                                                     | 134                                       |                                                                                             |
|      | 1909     | Febr. 14             | 12                  | 106             | 0         | 54° 54' | 19° 15'                    | 1,30°                         | 1,046            | 1,399                                                                     | 1,854                                     | 105                                                                                         |
|      | „ 14     | 12                   | 106                 | 103             | 54° 54'   | 19° 15' | 5,31°                      | 1,384                         | 1,851            | 2,454                                                                     | 138                                       |                                                                                             |
| 1911 | Aug. 15  | 1                    | 20                  | 0               | —         | —       | —                          | —                             | —                | —                                                                         | Dr. Spieß verloren                        | —                                                                                           |
|      | „ 22     | K 2                  | 23                  | 0               | 55° 40'   | 10° 20' | 14,82°                     | 1,207                         | 1,615            | 2,141                                                                     | 121                                       |                                                                                             |
|      | „ 23     | K 6                  | 10                  | 0               | 57° 5'    | 11° 22' | 15,5°                      | 1,676                         | 2,242            | 2,972                                                                     | Dr. Waechter                              | 168                                                                                         |
|      | Mai 16   | 1                    | 19                  | 0               | 54° 30,5' | 10° 21' | 11,44°                     | 0,833                         | 1,114            | 1,477                                                                     | Dr. Riecke                                | 83                                                                                          |
|      | „ 16     | 1                    | 19                  | 18,5            | 54° 30,5' | 10° 21' | 5,19°                      | 0,878                         | 1,175            | 1,557                                                                     | „                                         | 88                                                                                          |
|      | „ 23     | 12                   | 103                 | 0               | —         | —       | —                          | —                             | —                | —                                                                         | „ verloren                                | —                                                                                           |
|      | „ 23     | 12                   | 103                 | 100             | —         | —       | —                          | —                             | —                | —                                                                         | „ „                                       | —                                                                                           |
|      | Juni 20  | 1                    | 20                  | 0               | 54° 30,5' | 10° 21' | 15,03°                     | 1,064                         | 1,423            | 1,886                                                                     | „                                         | 106                                                                                         |
| 1912 | „ 20     | 1                    | 20                  | 19              | —         | —       | —                          | —                             | —                | —                                                                         | „ „                                       | —                                                                                           |
|      | „ 23     | XIV                  | 93                  | 0               | 55° 20'   | 15° 30' | 12,17°                     | 1,022                         | 1,367            | 1,812                                                                     | „                                         | 102                                                                                         |
|      | „ 23     | XIV                  | 93                  | 91              | 55° 20'   | 15° 30' | 3,92°                      | 1,192                         | 1,595            | 2,115                                                                     | „                                         | 119                                                                                         |
|      | März 20  | Kleiner<br>Belt      | 34                  | 0               | 55° 15,6' | 9° 49'  | 1,90°                      | 1,804                         | 2,414            | 3,200                                                                     | Dr. Waechter                              | 180                                                                                         |
|      | „ 20     | „                    | 34                  | 33              | 55° 15,6' | 9° 49'  | 1,88°                      | 1,427                         | 1,909            | 2,532                                                                     | „                                         | 143                                                                                         |
|      | Nov. 22  | Arkona-<br>becken IV | 43                  | 0               | 55° 11'   | 14° 6'  | 6,90°                      | 1,261                         | 1,688            | 2,238                                                                     | „                                         | 126                                                                                         |
|      | „ 23     | S 4                  | 95                  | 0               | 55° 20'   | 15° 30' | 6,92°                      | 1,438                         | 1,924            | 2,531                                                                     | „                                         | 144                                                                                         |
|      | „ 23     | „                    | 95                  | 94              | 55° 20'   | 15° 30' | —                          | —                             | —                | —                                                                         | Dr. Waechter. Korb-<br>flasche verunrein. | —                                                                                           |
| „ 25 | 12       | 103                  | 0                   | 54° 54'         | 19° 15'   | 6,42°   | 1,245                      | 1,667                         | 2,210            | Dr. Waechter                                                              | 125                                       |                                                                                             |
| „ 25 | 12       | 103                  | 100                 | 54° 54'         | 19° 15'   | 4,51°   | 1,480                      | 1,980                         | 2,625            | „                                                                         | 148                                       |                                                                                             |



Tabelle Nr. 3.

## Barentssee.

| Jahr | Monat  | Station | Gelotete Tiefe<br>m | Schöpftiefe<br>m | Position |         | Tem-<br>peratur<br>° Cels. | Phosphorsäure<br>als          |                  |                                                                           | Bemerkungen | Milli-<br>gramm<br>P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> im<br>Kubik-<br>meter<br>(ab-<br>gerundet) |
|------|--------|---------|---------------------|------------------|----------|---------|----------------------------|-------------------------------|------------------|---------------------------------------------------------------------------|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
|      |        |         |                     |                  |          |         |                            | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | P O <sub>4</sub> | Ca H <sub>4</sub><br>(P O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub><br>H <sub>2</sub> O |             |                                                                                             |
|      |        |         |                     |                  | N B      | Ö L     |                            | Milligramm<br>in 10 Litern    |                  |                                                                           |             |                                                                                             |
| 1913 | Juni 6 | IX      | 61                  | 0                | 69° 9'   | 44° 39' | 1,35°                      | 0,920                         | 1,240            | 1,631                                                                     |             | 92                                                                                          |
|      | „ 6    | IX      | 61                  | 59               | 69° 9'   | 44° 39' | — 0,88°                    | 0,999                         | 1,337            | 1,772                                                                     |             | 100                                                                                         |
|      | „ 26   | XII     | 187                 | 0                | 70° 3'   | 39° 57' | 2,35°                      | 0,958                         | 1,281            | 1,699                                                                     |             | 96                                                                                          |
|      | „ 26   | XII     | 187                 | 175              | 70° 3'   | 39° 57' | 1,47°                      | 1,139                         | 1,524            | 2,021                                                                     |             | 114                                                                                         |
|      | Juli 7 | XXXI    | 45                  | 0                | 67° 39'  | 41° 30' | 2,60°                      | 0,984                         | 1,317            | 1,745                                                                     |             | 98                                                                                          |
|      | „ 7    | XXXI    | 45                  | 42               | 67° 39'  | 41° 30' | 2,55°                      | 1,116                         | 1,494            | 1,980                                                                     |             | 112                                                                                         |
|      | „ 22   | LXIV    | 257                 | 0                | 71° 13'  | 34° 10' | 10,10°                     | 0,889                         | 1,190            | 1,577                                                                     |             | 89                                                                                          |
|      | „ 22   | LXIV    | 257                 | 245              | 71° 13'  | 34° 10' | 2,01°                      | 1,136                         | 1,519            | 2,015                                                                     |             | 114                                                                                         |
|      | „ 23   | LXV     | 275                 | 0                | 72° 13'  | 32° 32' | 8,20°                      | 0,901                         | 1,205            | 1,598                                                                     |             | 90                                                                                          |
| „ 23 | LXV    | 275     | 260                 | 72° 13'          | 32° 32'  | 1,08°   | 1,188                      | 1,590                         | 2,108            |                                                                           | 119         |                                                                                             |

Tabelle Nr. 4.

## Nord-Atlantic, Irminger-(Golf)-Strom.

| Jahr | Monat   | Station   | Gelotete Tiefe<br>m | Schöpftiefe<br>m | Position |         | Temperatur<br>° Cels. | Phosphorsäure<br>als          |                  |                                                                           | Bemerkungen | Milli-<br>gramm<br>P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> im<br>Kubik-<br>meter<br>(ab-<br>gerundet) |
|------|---------|-----------|---------------------|------------------|----------|---------|-----------------------|-------------------------------|------------------|---------------------------------------------------------------------------|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
|      |         |           |                     |                  | N B      | W L     |                       | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | P O <sub>4</sub> | Ca H <sub>4</sub><br>(P O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub><br>H <sub>2</sub> O |             |                                                                                             |
|      |         |           |                     |                  |          |         |                       | Milligramm<br>in 10 Litern    |                  |                                                                           |             |                                                                                             |
| 1914 | Juli 13 | Jr.-Nr. 1 | 613                 | 0                | 59° 14'  | 7° 11'  | 14,00°                | 0,978                         | 1,307            | 1,734                                                                     |             | 98                                                                                          |
|      | „ 13    | „         | 613                 | 550              | 59° 14'  | 7° 11'  | 8,41°                 | 1,171                         | 1,567            | 2,077                                                                     |             | 117                                                                                         |
|      | „ 14    | Jr.-Nr. 2 | 305                 | 0                | 60° 22'  | 12° 46' | 11,10°                | 1,003                         | 1,342            | 1,779                                                                     |             | 100                                                                                         |
|      | „ 14    | „         | 305                 | 295              | 60° 22'  | 12° 46' | 7,95°                 | 1,670                         | 2,234            | 2,961                                                                     |             | 167                                                                                         |
|      | „ 15    | Jr.-Nr. 3 | 890                 | 0                | 60° 23'  | 9° 58'  | 11,5°                 | 1,030                         | 1,377            | 1,826                                                                     |             | 103                                                                                         |
|      | „ 15    | „         | 890                 | 800              | 60° 23'  | 9° 58'  | 7,15°                 | 1,351                         | 1,807            | 2,396                                                                     |             | 135                                                                                         |
|      | „ 16    | Jr.-Nr. 4 | 1175                | 0                | 60° 8'   | 6° 34'  | 10,7°                 | 1,018                         | 1,362            | 1,806                                                                     |             | 102                                                                                         |
|      | „ 16    | „         | 1175                | 800              | 60° 8'   | 6° 34'  | — 0,32°               | 1,492                         | 1,996            | 2,646                                                                     |             | 149                                                                                         |



Mittelwerte der **Temperatur** und des **Phosphorsäure**-(P<sub>2</sub> O<sub>5</sub>)-Gehalts des Oberflächenwassers

Tabelle Nr. 5.

**Nordsee**

| Monat            | Februar |                               | Mai    |                               | August |                               | November |                               |
|------------------|---------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|----------|-------------------------------|
| im Jahre         | °Cels.  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | °Cels. | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | °Cels. | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | °Cels.   | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
| 1904             |         |                               |        |                               | 17 °   | <b>126</b>                    | 10 °     | <b>150</b>                    |
| 1905             | 4 °     | <b>151</b>                    | 7,5 °  | <b>80</b>                     | 16 °   | <b>115</b>                    | 8 °      | <b>148</b>                    |
| 1906             | 5,5 °   | <b>156</b>                    |        |                               | 15 °   | <b>136</b>                    | 10 °     | <b>191</b>                    |
| 1907             |         |                               | 7 °    | <b>76</b>                     |        |                               | 9 °      | <b>121</b>                    |
| 1908             |         |                               | 8,5 °  | <b>80</b>                     | 14 °   | <b>122</b>                    |          |                               |
| 1909             | 5 °     | <b>139</b>                    |        |                               | 14 °   | <b>165</b>                    |          |                               |
| 1911             |         |                               | 6,5 °  | <b>62</b>                     |        |                               |          |                               |
| 1912             |         |                               |        |                               |        |                               | 7,5 °    | <b>153</b>                    |
| 1914             |         |                               | 8 °    | <b>78</b>                     |        |                               |          |                               |
| Mittel-<br>werte | 5 °     | <b>149</b>                    | 8 °    | <b>75</b>                     | 15 °   | <b>133</b>                    | 9 °      | <b>153</b>                    |

**Ostsee**

| Monat    | Februar |                               | Mai    |                               | August |                               | November |                               |
|----------|---------|-------------------------------|--------|-------------------------------|--------|-------------------------------|----------|-------------------------------|
| im Jahre | °Cels.  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | °Cels. | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | °Cels. | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | °Cels.   | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
| 1904     |         |                               |        |                               | 15 °   | <b>161</b>                    | 10 °     | <b>170</b>                    |
| 1905     | 2 °     | <b>169</b>                    |        |                               |        |                               |          |                               |
| 1906     | 2,5 °   | <b>165</b>                    | 5,5 °  | <b>108</b>                    | 18 °   | <b>155</b>                    |          |                               |
| 1907     | 1 °     | <b>165</b>                    |        |                               |        |                               | 9 °      | <b>166</b>                    |
| 1908     | 2 °     | <b>135</b>                    | 7 °    | <b>114</b>                    | 20 °   | <b>174</b>                    | 7 °      | <b>119</b>                    |
| 1909     | 1 °     | <b>105</b>                    |        |                               | 15 °   | <b>144</b>                    |          |                               |
| 1911     |         |                               | 11 °   | <b>83</b>                     |        |                               |          |                               |
| 1912     |         |                               |        |                               |        |                               | 7 °      | <b>132</b>                    |
|          | 2 °     | <b>148</b>                    | 8 °    | <b>102</b>                    | 17 °   | <b>156</b>                    | 8 °      | <b>147</b>                    |



Tabelle Nr. 6.

## Zunahme des Phosphorsäure-Gehalts mit der Tiefe.

## Nordsee.

| Station    | 1     |                               | 4     |                               | 7     |                               | 6         |                               | 12.9 Nr. 10 |                               | 12.10Nr.23 |                               | 12.10Nr.29 |                               | K 10  |                               |
|------------|-------|-------------------------------|-------|-------------------------------|-------|-------------------------------|-----------|-------------------------------|-------------|-------------------------------|------------|-------------------------------|------------|-------------------------------|-------|-------------------------------|
|            | Tiefe | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Tiefe | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Tiefe | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Tiefe     | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Tiefe       | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Tiefe      | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Tiefe      | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Tiefe | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
| 1911 Mai   | 0 m   | <b>67</b>                     | 0 m   | <b>69</b>                     | 0 m   | <b>51</b>                     |           |                               |             |                               |            |                               |            |                               |       |                               |
|            | 38 m  | <b>70</b>                     | 83 m  | <b>82</b>                     | 287m  | <b>86</b>                     |           |                               |             |                               |            |                               |            |                               |       |                               |
| Juni       |       |                               |       |                               |       |                               | 0 m       | <b>67.67</b>                  |             |                               |            |                               |            |                               |       |                               |
|            |       |                               |       |                               |       |                               | (97) 98 m | <b>83.86</b>                  |             |                               |            |                               |            |                               |       |                               |
| 1912 Sept. |       |                               |       |                               |       |                               |           |                               | 0 m         | <b>115</b>                    |            |                               |            |                               |       |                               |
|            |       |                               |       |                               |       |                               |           |                               | 245m        | <b>169</b>                    |            |                               |            |                               |       |                               |
| Oktober    |       |                               |       |                               |       |                               |           |                               |             |                               | 0 m        | <b>106</b>                    | 0 m        | <b>122</b>                    |       |                               |
|            |       |                               |       |                               |       |                               |           |                               |             |                               | 38 m       | <b>124</b>                    | 23 m       | <b>147</b>                    |       |                               |
| Nov.       |       |                               |       |                               | 0 m   | <b>153</b>                    |           |                               |             |                               |            |                               |            |                               |       |                               |
|            |       |                               |       |                               | 280m  | <b>175</b>                    |           |                               |             |                               |            |                               |            |                               |       |                               |
| 1914 Mai   | 0 m   | <b>75</b>                     | 0 m   | <b>79</b>                     | 0 m   | <b>80</b>                     |           |                               |             |                               |            |                               |            |                               |       |                               |
|            | 39 m  | <b>80</b>                     | 80 m  | <b>82</b>                     | 290m  | <b>88</b>                     |           |                               |             |                               |            |                               |            |                               |       |                               |
|            | 0 m   | <b>111</b>                    | 0 m   | <b>101</b>                    | 0 m   | <b>102</b>                    |           |                               |             |                               |            |                               |            |                               | 0 m   | <b>103</b>                    |
| Juli       | 40 m  | <b>119</b>                    | 75 m  | <b>108</b>                    | 290m  | <b>116</b>                    |           |                               |             |                               |            |                               |            |                               | 200m  | <b>120</b>                    |

## Ostsee.

| Station       | XI   |            | XIII |            | IV   |            | 12    |            | 1      |           | XIV  |            |
|---------------|------|------------|------|------------|------|------------|-------|------------|--------|-----------|------|------------|
| 1908 November | 0 m  | <b>128</b> | 0 m  | <b>110</b> |      |            |       |            |        |           |      |            |
|               | 43 m | <b>142</b> | 60 m | <b>125</b> |      |            |       |            |        |           |      |            |
| Dezember      |      |            |      |            | 0 m  | <b>115</b> |       |            |        |           |      |            |
|               |      |            |      |            | 32 m | <b>134</b> |       |            |        |           |      |            |
| 1909 Februar  |      |            |      |            |      |            | 0 m   | <b>115</b> |        |           |      |            |
|               |      |            |      |            |      |            | 103 m | <b>138</b> |        |           |      |            |
| 1911 Mai      |      |            |      |            |      |            |       |            | 0 m    | <b>83</b> |      |            |
|               |      |            |      |            |      |            |       |            | 18,5 m | <b>88</b> |      |            |
| Juni          |      |            |      |            |      |            |       |            |        |           | 0 m  | <b>102</b> |
|               |      |            |      |            |      |            |       |            |        |           | 91 m | <b>119</b> |
| 1912 November |      |            |      |            |      |            | 0 m   | <b>125</b> |        |           |      |            |
|               |      |            |      |            |      |            | 100 m | <b>148</b> |        |           |      |            |

## Barentssee.

| Station        | IX   |            | XII   |            | XXXI |            | LXIV  |            | LXV   |            |
|----------------|------|------------|-------|------------|------|------------|-------|------------|-------|------------|
| 1913 Juni—Juli | 0 m  | <b>92</b>  | 0 m   | <b>96</b>  | 0 m  | <b>98</b>  | 0 m   | <b>89</b>  | 0 m   | <b>90</b>  |
|                | 59 m | <b>100</b> | 175 m | <b>114</b> | 42 m | <b>112</b> | 245 m | <b>114</b> | 260 m | <b>119</b> |

## Nord-Atlantic, Irminger-(Golf)-Strom.

| Station   | Jr. Nr. 1 |            | Jr. Nr. 2 |            | Jr. Nr. 3 |            | Jr. Nr. 4 |            |
|-----------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|
| 1914 Juli | 0 m       | <b>98</b>  | 0 m       | <b>100</b> | 0 m       | <b>103</b> | 0 m       | <b>102</b> |
|           | 550 m     | <b>117</b> | 295 m     | <b>167</b> | 800 m     | <b>135</b> | 800 m     | <b>149</b> |



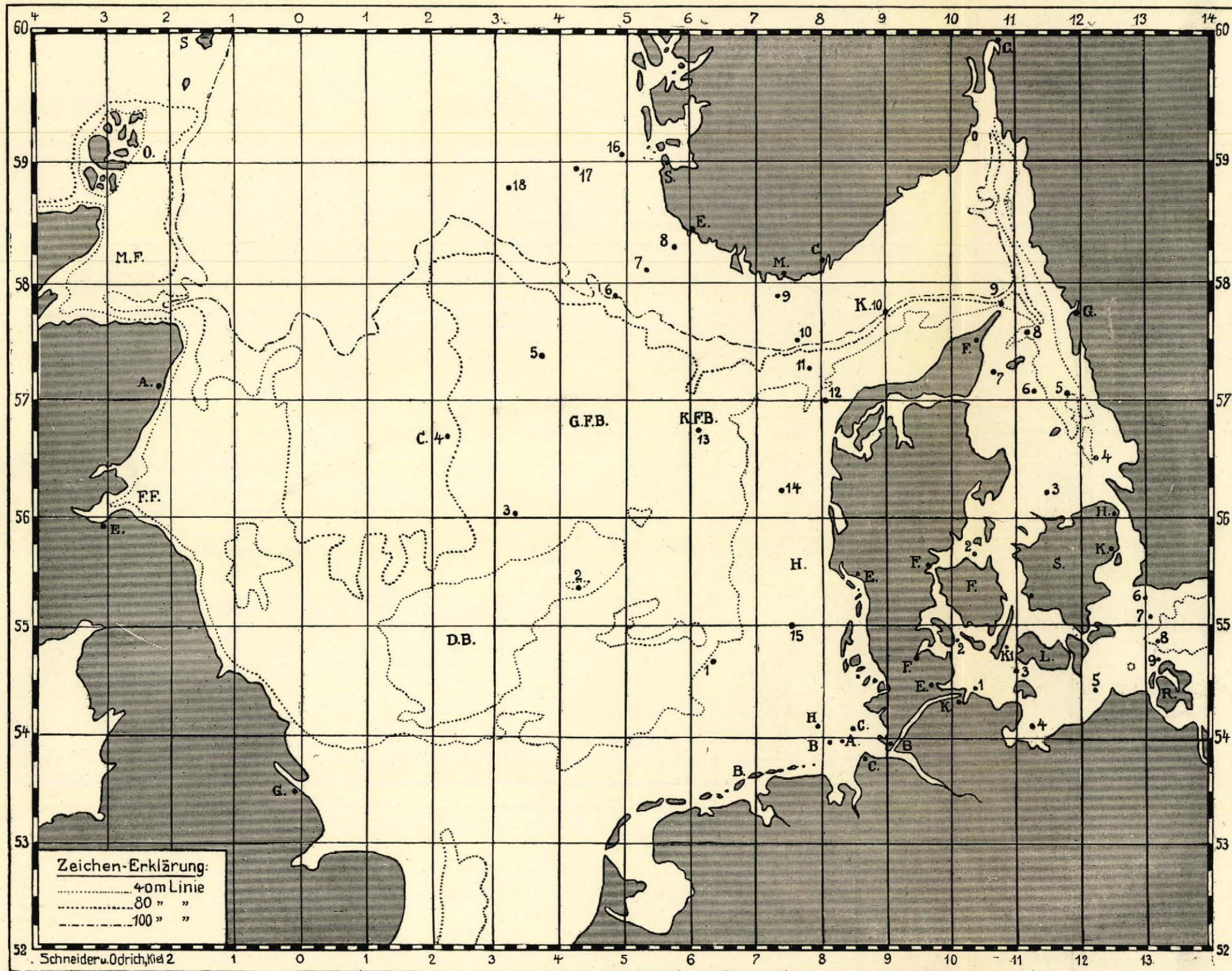
## Literatur.

1. Brandt: Wissenschaftliche Meeresuntersuchungen Abteilung Kiel. Neue Folge Bd. 6. 1902. „Über den Stoffwechsel im Meere. 2. Abh. von K. Brandt.“
2. Stoklasa: Centralblatt für Bakteriologie, II. Abteilung 1911. „Biochemischer Kreislauf des Phosphat-Ions im Boden, von Dr. J. Stoklasa.“
3. Stoklasa: Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathematisch-Naturwissenschaftl. Klasse. 1896. Bd. 105. Seite 604. „Über die Verbreitung und physiologische Bedeutung des Lecithins in der Pflanze von Dr. J. Stoklasa.“
4. Stoklasa: Dieselben Sitzungsberichte. 1895 Bd. 104. Seite 712. „Die Assimilation des Lecithins durch die Pflanze von Dr. J. Stoklasa.“
5. Backs: Journal für praktische Chemie 1845. Bd. 34. Seite 185. „Über die Zusammensetzung des Wassers der Nordsee von H. Backs.“
6. Jackson: Liebig und Kopp, Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie für 1847 u. 1848. Seite 1000.
6. Figuier u. Mialhe: Liebig u. Kopp usw. Seite 1000.
7. — — — Journal der Pharmazie (Serie 3) Bd. 13. Seite 406.
8. — — — Bischoff, Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie, 1847. Bd. II, Abt. 2. Seite 1551 u. f.
8. Völker: Bischoff usw. Ebendasselbst Seite 1563.
9. v. Bibra: Annalen der Chemie und Pharmazie Bd. 77 (Neue Reihe Bd. I). Jahrg. 1851. Seite 94 u. f. „Untersuchung von Seewasser des Stillen Meeres und des Atlantischen Ozeans von v. Bibra.“
10. Kappel: Liebig u. Kopp Jahresbericht. 1859. Seite 834.
11. Mulder: Journal für praktische Chemie 1852. Bd. 55. Seite 499. „Über das Meerwasser von G. J. Mulder.“
12. Forchhammer: „Om Søvandets Bestanddele og deres Fordeling i Havet, Kjöbenhavn 1859.“ (Zusammenstellung seiner sämtlichen Untersuchungen.)
13. Forchhammer: „Oversigt over det Kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger, Kjöbenhavn 1861.“ Seite 379 u. f. (Vortrag über den Salzgehalt des Wassers des Mittelmeeres und über das Vorkommen von Borsäure und Tonerde im Seewasser.)
14. Schmidt: Bulletin de l'académie impériale des sciences de St. Pétersbourg.  

|                 |                 |   |                                                                       |
|-----------------|-----------------|---|-----------------------------------------------------------------------|
| Bd. 16 von 1871 | Seite 177 u. f. | } | „Hydrologische Untersuchungen von Prof.<br>Dr. Carl Schmidt, Dorpat.“ |
| „ 20 „ 1875     | „ 130 u. f.     |   |                                                                       |
| „ 24 „ 1878     | „ 177 u. f.     |   |                                                                       |
15. Vierthaler: J. Roth, Allgemeine und chemische Geologie 1879. Bd. 1. Seite 526.
16. Schmelck: Den Norske Nordhavs-Expedition 1876—1878. Chemie I. „Om Søvandets faste Bestanddele af L. Schmelck.“
17. Bischoff: Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie. 1847. Bd. 1. Seite 570 u. f.
18. Treadwell: Lehrbuch der analytischen Chemie 1905. Bd. II. Seite 317.
19. Bassett: Zeitschrift für anorganische Chemie. Bd. 59. 1908. „Beiträge zum Studium der Calcium-phosphate von Henry Bassett jun.“
20. Pratolongo: Chemisches Centralblatt 1915. Bd. II. Seite 917. U. Pratolongo. „Physikalisch-chemische Bodenuntersuchung. IV. Über die Ursachen der Bindung der Phosphorsäure durch den Boden.“ (Aus: Staz. sperim. agrar. ital. Bd. 48. Mailand.)



Nordsee

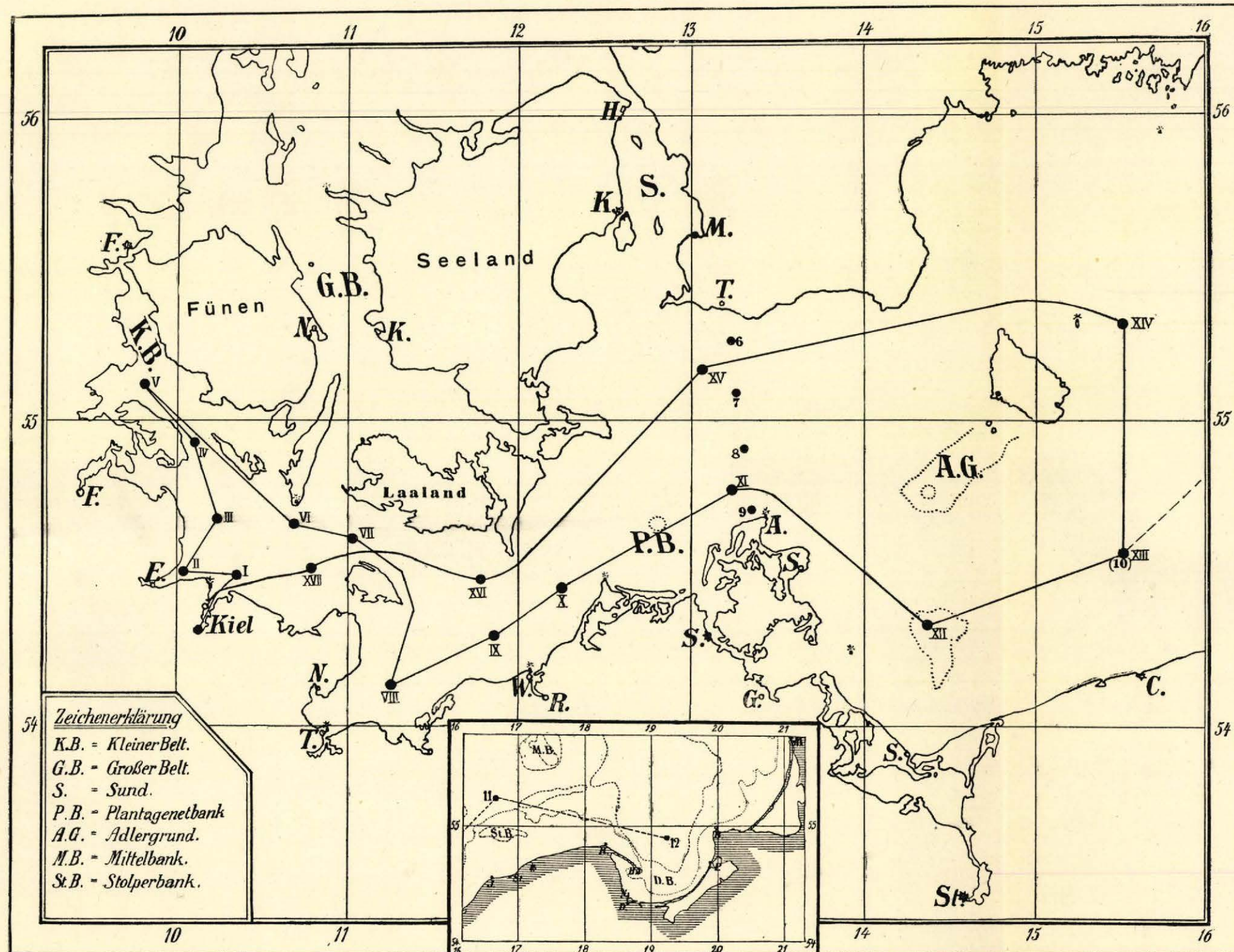








# Westliche Ostsee









Nord-Atlantik

